

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-504456

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)5月18日

| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I |
|---------------------------|-------|----------|-----|
| C 0 8 G 61/10 | N L F | 8215-4 J | |
| C 0 8 L 65/00 | L N Y | 8215-4 J | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平5-515768
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)2月24日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)9月6日
 (86) 国際出願番号 PCT/US93/01732
 (87) 国際公開番号 WO93/18076
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)9月16日
 (31) 優先権主張番号 847, 321
 (32) 優先日 1992年3月6日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP

(71) 出願人 マクスデム インコーポレイティド
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 91773,
 サンディマス, イースト アロー ハイウ
 エイ 140
 (72) 発明者 マロッコ, マシュー エル., ザ サード
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 92706,
 サンタ アナ, ノース フレンチ ストリ
 ート 2418
 (72) 発明者 ガグネ, ロバート アール.
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 91107,
 バサデナ, ラス ルナス ストリート
 2047
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

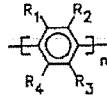
(54) 【発明の名称】 硬質棒状ポリマー

(57) 【要約】

硬質棒状ポリマー及びセグメント化硬質棒状ポリマー、そのポリマー及びそのポリマーを含む有用な製品の製造法を提供する。このポリマーは、ポリマーを可溶性にするように、ペンダント可溶化基を有する硬質棒状骨格を含む。

請求の範囲

1. 式



(式中、各モノマー単位上の各 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、独立に、H又は可溶性側基である。)であって、ここで、100個のモノマー単位のうち少なくとも1個が可溶性側基を含み、そしてポリマーは少なくとも約25個の平均重合度を有する線状ポリマー。

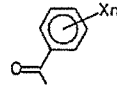
2. モノマー単位の少なくとも約30%が可溶性側基を有する請求項1のポリマー。

3. R基の少なくとも1個が



(式中、Xは水素、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、メチル、フェニル、ベンジル、ベンゾイル、ヒドロキシ、メトキシ、フェノキシ、 $-SC_6H_5$ 又は $-OCOCH_3$ からなる群より選ばれる。)である請求項1のポリマー。

4. R基の少なくとも1個が



(式中、Xはメチル、エチル、フェニル、ベンジル、F及び CF_3 からなる群より選られ、そしてnは1、2、3、4又は5である。)である請求項1のポリマー。

5. R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 又は R_4 のうちの1個は $-CR_5R_6Ar$ からなる群より選られ、ここで、Arはアリールであり、 R_5 及び R_6 はH、メチル、F、 C_1-C_8 アルコキシ、OH、並びに鎖掛け基 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-OCH_2CH(CH_2OH)O-$ 、 $-OC_6H_4O-$ (カテコール)、 $-OC_6H_4O-(1,2-シクロヘキサジオール)$ 及び $-OCH_2CH_2O-$ として共になった R_5 及び R_6 であり、ここで、 R_7 はアルキル又はアリールである請求項1のポリマー。

6. R基のうち少なくとも1個が $-(CO)X$ であり、Xは2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、 $-CH_2C_6H_4-$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_4-$ 、1-ナフチル及び2-ナフチルからなる群より選ばれる請求項1のポリマー。

7. R基のうち少なくとも1個が $-SO_2X$ であり、ここで、Xはフェニル、トリル、1-ナフチル、2-ナフチル、メトキシフェニル、及びフェノキシフェニルからなる群より選ばれる請求項1のポリマー。

8. R基のうち少なくとも1個が $-NR_7R_8$ であり、ここで、 R_7 及び R_8 は同一又は異なっていることができ、そして、独立に、水素、メチル、エチル、フェニル、 $-COCH_3$ 、並びに鎖掛け基 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ として共になった R_7 及び R_8 からなる群より選ばれる請求項1のポリマー。

9. R基のうち少なくとも1個が $-N=CR_7R_8$ であり、ここで、 R_7 及び R_8 は同一又は異なっていることができ、そして、独立に、H、-

CH_3 、 $-CH_2CH_2-$ 、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ベンジル、アリール、 C_1-C_8 アルキル、並びに、鎖掛け基 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ として共になった R_7 及び R_8 からなる群より選ばれる請求項1のポリマー。

10. 前記ポリマーの固有粘度が約1デシリットル/グラムより大きい請求項1のポリマー。

11. 前記ポリマーの固有粘度が約3デシリットル/グラムより大きい請求項1のポリマー。

12. 前記ポリマーの固有粘度が約5デシリットル/グラムより大きい請求項1のポリマー。

13. 前記ポリマーの重量平均分子量がポリスチレン標準に対してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定して約100,000より大きい請求項1のポリマー。

14. 前記ポリマーの重量平均分子量がポリスチレン標準に対してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定して約250,000より大きい請求項1のポリマー。

15. 前記ポリマーの重量平均分子量がポリスチレン標準に対してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定して約500,000より大きい請求項1のポリマー。

16. 前記ポリマーの未配向の25ミクロンのフィルムの引張弾性率が約 0.75×10^8 ポンド/平方インチより大きい請求項1のポリマー。

17. 前記ポリマーの未配向の25ミクロンのフィルムの引張弾性率が約 1.5×10^8 ポンド/平方インチより大きい請求項1のポリマー。

18. R_1 がベンゾイルであり、そして R_2-R_4 がHである請求項1のポリマーの製造方法であって、1)ニッケル触媒、2)なし(nil)、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属臭化物、アルカリ金属ヨウ化物及び塩化亜鉛からなる群より選ばれる促進剤、及び3)ホスフィンリ

ガンドの存在下で、無水アミド溶剤中において2,5-ジクロロベンゾフェノンとZnの還元カップリング重合を含む方法。

19. 請求項3のポリマーの製造方法であって、1)ニッケル触媒、2)なし(nil)、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属臭化物、アルカリ金属ヨウ化物及び塩化亜鉛からなる群より選ばれる促進剤、及び3)ホスフィンリガンドの存在下で、無水アミド溶剤中においてアロイル-2,5-ジクロロベンゼンとZnの還元カップリング重合を含む方法。

20. 請求項1のポリマーの自立フィルムの製造法であって、前記ポリマーを溶解させること、及び、そのメルトをスリットを通して押出しすることを含む方法。

21. 請求項1のポリマーのフィルムの製造法であって、前記ポリマーの溶液を支持体表面上にキャストすること、次いで溶剤を除去することを含む方法。

22. 請求項1のポリマーのフィルムの製造法であって、前記ポリマーの溶液を支持体表面上にキャストすること、次いで前記ポリマーを非溶剤中に浸漬することを含む方法。

23. 請求項1のポリマーの繊維の製造法であって、少なくとも約50重量%の前記ポリマーを含む組成物を溶解紡糸することを含む方法。

24. 請求項1のポリマーの繊維の製造法であって、溶解した固体が少なくとも約50重量%の前記ポリマーを含む、溶液を湿式紡糸することを含む方法。

25. 請求項1のポリマーの繊維の製造法であって、溶解した固体が少なくとも約50重量%の前記ポリマーを含む、前記ポリマーの溶液を乾燥ジェット湿式紡糸(dry jet wet spinning)することを含む方法。

29. 請求項1のポリマーのフィルム又は繊維を配向させる方法であって、0.1%~10%の溶剤により可塑化された前記ポリマーを含むフィルム又は繊維を延伸することを含み、ここで、前記溶剤が延伸工程の後に続いて、又はその間に除去される、方法。

30. 請求項1のポリマーによりコートされた固体製品を製造する方法であって、前記ポリマーを含む溶液を適用することを含み、ここで、溶解した固体が少なくとも約50重量%の前記ポリマーを含み、続いて、溶剤が除去される、方法。

31. 少なくとも約50重量%の請求項1のポリマーを含むポリマー組成物によりコートされた固体製品を製造する方法であって、前記ポリマー組成物の溶液液滴により前記製品を噴霧することを含む方法。

32. 少なくとも約50重量%の請求項1のポリマーを含むポリマー組成物によりコートされた固体製品を製造する方法であって、前記ポリマー組成物により前記製品を粉末被覆することを含む方法。

33. 請求項1のポリマーを含む組成物を圧縮成形することにより固体製品を製造する方法。

34. 請求項3のポリマーを含む組成物を圧縮成形することにより固体製品を製造する方法。

35. 請求項1のポリマーを含む組成物をローリング又はカレンダーリングすることにより固体製品を製造する方法。

36. 請求項1のポリマーを含む組成物を吹込成形することにより固体製品を製造する方法。

37. 請求項1のポリマーを含む組成物をオリフィスを通して押出することにより固体製品を製造する方法。

38. 繊維含有複合材を製造する方法であって、請求項1のポリマーを含む繊維と、第二の材料の繊維とを混合(co-

mingling)すること、

混合した繊維を適切な形状に造形すること、及び、

請求項1のポリマーを含む繊維を融着を起こさせるように加熱すること、

の工程による方法。

39. 1)請求項1のポリマーを含むシート原料を製造すること、及び、2)前記シート原料を熱及び圧力を加えることにより最終の形状に熱成形すること、による固体製品を製造する方法。

40. 請求項1のポリマーを含む繊維を、より低い融点の熱可塑性プラスチックとともに引抜成形することにより複合材製品を製造する方法。

41. 請求項1のポリマーを含む熱可塑性プラスチックを、引抜条件で溶融しないであろう繊維とともに引抜成形することにより複合材製品を製造する方法。

42. 請求項1のポリマーを含む組成物を射出成形することにより固体製品を製造する方法。

43. 請求項3のポリマーを含む組成物を射出成形することにより固体製品を製造する方法。

44. 製品を加熱すること及び延伸することにより請求項1のポリマーを含む製品のポリマー分子を配向させる方法。

45. 製品が繊維であり、且つ、延伸が請求項1のポリマーのガラス転移温度よりも高い温度で行われる請求項44の方法。

46. 製品がフィルムである請求項44の方法。

47. 製品が請求項1のポリマー及び0.01~10%の可塑剤を含む請求項44の方法。

48. 可塑剤がN-メチルピロリジノン、N-シクロヘキシルピロリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、

ジオクチルフラレート、ジフェニルエーテル、アニソール、トリフェニルホスフィート、トリフェニルホスフェート、及びクレゾールからなる群より選ばれる請求項47の方法。

49. 請求項1のポリマーを含む自立フィルム。

50. 請求項1のポリマーを含む繊維。

51. 請求項1のポリマーを含むフォーム。

52. 請求項1のポリマーを含む不織布繊維マット。

53. 請求項1のポリマーを含む成形品。

54. マトリックス樹脂が請求項1のポリマーを含む繊維含有繊維。

55. 誘電体が請求項1のポリマーを含むプリント配線板。

56. 請求項1のポリマーを含むコーティング組成物。

57. 複数の誘電体層が請求項1のポリマーを含むマルチチップモジュール。

58. 請求項1のポリマーの溶液を真空キャストすることにより形成される半透過性膜。

59. ポリマー組成物の易燃性を低下させる方法であって、前記ポリマー組成物中に請求項1のポリマーを含む添加剤を導入することを含む方法。

60. ポリマー組成物のクリープを減少させる方法であって、前記ポリマー組成物と請求項1のポリマーを含む添加剤をブレンド、又は混合させることを含む方法。

61. ポリマー組成物の熱膨張係数を低下させる方法であって、前記ポリマー組成物と請求項1のポリマーを含む添加剤をブレンド、又は混合させることを含む方法。

62. (a) ポリマー基礎材料、及び、

(b) 前記ポリマー基礎材料の熱膨張係数を低下させるための請求項

1のポリマーを含む添加剤、を混合して含むポリマー組成物。

63. ポリマー組成物の弾性率を増加させる方法であって、前記ポリマー組成物と請求項1のポリマーを含む添加剤をブレンド、又は混合させることを含む方法。

64. 更に1種以上の相溶剤を含み、前記相溶剤が、NMP、DMAC、DMF、ジフェニルエーテル、スチレン-無水マレイン酸コポリマー、及び、前記相溶剤の成分が酸化されようとする前記ポリマー組成物と類似であり、且つ、相溶剤の別の成分が前記の請求項1のポリマーを含む固体溶液を形成するであろうポリマーであるコポリマーからなる群より選ばれる請求項63の方法。

65. ポリマー組成物の靱性を増加させる方法であって、前記ポリマー組成物と請求項1のポリマーを含む添加剤をブレンド、又は混合させることを含む方法。

66. ポリマー組成物の耐摩耗性を増加させる方法であって、前記ポリマー組成物と請求項1のポリマーを含む添加剤をブレンド、又は混合させることを含む方法。

67. 請求項1のポリマー及び第二のポリマーを含む組成物。

68. 前記の第二のポリマーがポリカーボネートである請求項67の組成物。

69. 前記の第二のポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリアリアルエーテル、ポリアリアルスルフィド、ポリシロキサン、ポリセタール、ポリクレタン、ポリシアネート、エポキシ樹脂、フェノール類、セルロース類、他の天然ポリマー、ゴム、ラッカー、ゴム及びラテックス、並びに、これらのポリマーのコポリマー、混合物、ブレンド、及びアロイからなる群より選ばれる請求項67のポリマー。

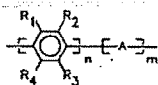
70. 前記の第二のポリマーが、ポリ(ヘキサメチレンアジバミド)、ポリ(ビスフェノールAカーボネート)、ポリ(ビスフェノールAテレフタレート)、ポリ(ビスフェノールAイソフタレート)、ポリ(アクリロニトリル)、ポリスチレン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニルクロリド)、ポリ(ビニルデンクロリド)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(アセタール)、ポリ(エチレン)、ポリ(イソブレン)、ポリ(シクロペンタジエン)、ポリ(クロロプタジエン)、ポリ(テトラフルオロエチレン)及びポリ(ビニリデンフルオリド)からなる群より選ばれる請求項67の組成物。

71. 前記の第二のポリマーが熱硬化性樹脂である請求項67の組成物。

72. 前記の第二のポリマーが熱可塑性樹脂である請求項67の組成物。

73. 前記の第二のポリマーが液晶ポリマーである請求項67の組成物。

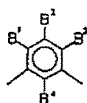
74. 式、



(式中、

基、ヘテロ芳香族基、又は置換芳香族基であり、そして、Yは、独立に、H、F、CF₃、アルキル、アリール、ヘテロアリール、及びアルキルからなる群より選ばれ、そしてnは1以上である。)のジハロ芳香族モノマーから誘導される請求項74のポリマー。

76. -A-が

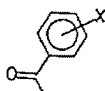


(式中、B¹~B⁴は、独立に、H、C₁~C₁₂アルキル、C₆~C₁₀Ar、アラルキル、F、CF₃、フェノキシ、-COAr、-COアルキル、であり、ここで、Arは芳香族又はヘテロ芳香族である。)である請求項74のポリマー。

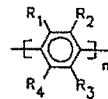
77. -A-が1,3-フェニレンである請求項74のポリマー。

78. モノマー単位の少なくとも約30%が可溶性側基を含む請求項74のポリマー。

79. R基の少なくとも1個が



(式中、Xは、水素、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、メチル、フェニル、ベンジル、ベンゾイル、ヒドロキシ、メトキシ、フェノキシ、-SC₆H₅、-OCOCH₃からなる群より選ばれる。)である

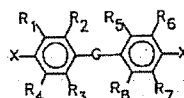


は硬質棒状ポリフェニレンセグメントであり、ここで、各モノマー単位上の各R₁、R₂、R₃及びR₄は、独立に、H又は可溶性側基であり、硬質棒状セグメント中の100個のモノマー単位のうちの少なくとも1個は可溶性側基を含み、そして、

-[A]-

は非硬質セグメントであり、ここで、硬質棒状ポリフェニレンセグメントは少なくとも約8の数平均セグメント長さ(SL)を有し、そしてnは1以上である。)を有するセグメント化硬質棒状ポリマー。

75. 非硬質棒状セグメントが、構造

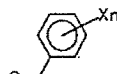


構造I

(式中、R₁~R₈は、独立に、可溶性側基及びHから選ばれ、ここで、Gは-O-、-S-、-CH₂-、-CY₂-、-OCH₂-、-OAr-、-O(ArO)-、-1,3-フェニレン-、-1,2-フェニレン-、-(CH₂)₂-、-(CY₂)₂-、-CO-、-CO₂-、-CONY-、-O(CH₂CH₂O)-、-(CF₂)₂-、-COArCO-、-CO(CH₂)₂-、CO-、-C(CF₃)₂-、-C(CF₃)₂Y-、-NY-、-P(=O)Y-であり、XはCl又はBr又はIであり、そして、Arは芳香族

請求項74のポリマー。

80. R基の少なくとも1個が



(式中、Xは、メチル、エチル、フェニル、ベンジル、F及びCF₃からなる群より選ばれ、そしてnは1、2、3、4又は5である。)である請求項74のポリマー。

81. R₁は-CH₂R₂Arからなる群より選ばれ、ここで、Arはアリールであり、R₂及びR₃はH、メチル、F、C₁~C₁₀アルコキシ、OH、並びに橋掛け基-OCH₂CH₂O-、-OCH₂CH(CH₂OH)O-、-OC₆H₄O-(カテコール)、-OC₆H₄O-(1,2-シクロヘキサジオール)及び-OCH₂CHRR₂O-として共になったR₂及びR₃であり、ここで、R₂はアルキル又はアリールである請求項74のポリマー。

82. R基のうち少なくとも1個が-(CO)Xであり、Xは2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、-CH₂C₆H₅、-CH₂CH₂C₆H₅、1-ナフチル及び2-ナフチルからなる群より選ばれる請求項74のポリマー。

83. R基のうち少なくとも1個が-SO₂Xであり、ここで、Xはフェニル、トリル、1-ナフチル、2-ナフチル、メトキシフェニル、及びフェノキシフェニルからなる群より選ばれる請求項74のポリマー。

84. R基のうち少なくとも1個が-NR₂R₃であり、ここで、R₂及びR₃は同一又は異なっていることができ、そして、独立に、水素、メチル、エチル、フェニル、-COCH₃、並びに橋掛け基-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-及び-CH₂CH₂CH₂CH₂-として

共になった R_1 及び R_2 からなる群より選ばれる請求項74のポリマー。

85. R 基のうち少なくとも1個が $-N-CR_2R_3$ であり、ここで、 R_1 及び R_2 は同一又は異なっていることができ、そして、独立に、 H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ベンジル、アリール、 C_1-C_{10} アルキル、並びに、炭鎖基 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ として共になった R_1 及び R_2 からなる群より選ばれる請求項74のポリマー。

86. 前記ポリマーの固有粘度が約1デシリットル/グラムより大きい請求項74のポリマー。

87. 前記ポリマーの重量平均分子量がポリスチレン標準に対してゲルパーミューションクロマトグラフィーにより測定して約100,000より大きい請求項74のポリマー。

88. 前記ポリマーの未配向の25ミクロンのフィルムの引張弾性率が約 0.75×10^4 ポンド/平方インチより大きい請求項1のポリマー。

89. 請求項74のポリマーの製造方法であって、1)ニッケル触媒、2)なし(nil)、アルカリ金属塩化物、アルカリ金属臭化物、アルカリ金属ヨウ化物及び塩化亜鉛からなる群より選ばれる促進剤、及び3)ホスフィンリガンドの存在下で、無水アミド溶剤中においてアロイル-2,5-ジクロロベンゾフェノンとZnの還元カップリング重合を含む方法。

90. 請求項74のポリマーを含む自立フィルム。

91. 請求項74のポリマーを含む繊維。

92. 請求項74のポリマーを含むフォーム。

93. 請求項74のポリマーを含む不織布繊維マット。

94. 請求項74のポリマーを含む成形品。

95. マトリックス樹脂が請求項74のポリマーを含む繊維含有複合材。

96. 誘電体が請求項74のポリマーを含むプリント配線板。

97. 請求項74のポリマーを含むコーティング組成物。

98. 請求項74のポリマーのフィルム及び繊維を製造する方法であって、前記ポリマーを溶融させること、及び、メルトをオリフィスを通して押出しすることによる方法。

99. 請求項74のポリマーを含む組成物を圧縮成形することにより固体製品を製造する方法。

100. 請求項1のポリマーを含む組成物をオリフィスを通して押出しすることにより固体製品を製造する方法。

101. 1)請求項74のポリマーを含むシート原料を製造すること、及び、2)前記シート原料を熱及び圧力を加えることにより最終の形状に熱成形すること、による固体製品を製造する方法。

102. 請求項74のポリマーを含む組成物を射出成形することにより固体製品を製造する方法。

103. 製品を加熱すること及び延伸することにより請求項74のポリマーを含む製品のポリマー分子を配向させる方法。

104. 請求項74のポリマーを含む複数の誘電体層を含むマルチチップモジュール。

105. 請求項74のポリマーを含む半透過性膜。

106. ポリマー組成物のクリープを減じる方法であって、前記ポリマーと請求項74のポリマーを含む添加剤とをブレンド又は混合することを含む方法。

107. ポリマー組成物の熱膨張係数を低下させる方法であって、前記ポリマーと請求項74のポリマーを含む添加剤とをブレンド又は混合することを含む方法。

108. ポリマー組成物の弾性率を増加させる方法であって、前記ポリマーと請求項74のポリマーを含む添加剤とをブレンド又は混

合することからなる方法。

109. 請求項74のポリマー及び第二のポリマーを含む組成物。

明 細 書

硬質棒状ポリマー

関連出願

本出願は米国特許出願番号07/157,451号(1988年2月17日出願)の一部継続出願である米国特許出願番号07/397,732号(8/23/89出願)の一部継続出願である。出願番号07/157,451号及び07/397,732号をこの引用によりここに取り入れる。

発明の分野

本発明は、硬質棒状骨格及び骨格に結合した可溶化有機ベンダン基を有する可溶性硬質棒状ポリマー、並びにこのポリマーの製造法に関する。本発明は硬質棒状セグメントに結合した可溶化有機基を有する硬質棒状セグメントを含むコポリマーにも関する。この硬質棒状ポリマーは、例えば、自己強化したエンジニアリングプラスチックとして用いられることができ、高引張強度の分子複合材の製造のために軟質コイル状ポリマー結合剤との組み合わせで用いられることができ、そして、繊維含有複合材用のマトリックス樹脂として用いられることができる。

本発明の背景

高性能繊維-ポリマー複合材は軍事用及び商業用航空機、スポーツ、及び産業用装置、並びに自動車部品の設計及び構造において、急速に顕著な役割を達成している。複合材は他の材料では達成できない剛性、強度及び低重量の要求を満たす。最も広く利用された高性能繊維-ポリマー複合材は適切なポリマーマトリックス中に埋め込まれた、配向した炭素(グラファイト)繊維を含む。複合材に高強度及び剛性を付与するために、繊維は高いアスペクト比(幅に対する長さ)を有しなければならない。繊維は切断されても、または

連続であってもよい。チップドファイバー複合材の機械特性は、アスペクト比が1〜約100に増加するときに大きく向上する。機械特性は更なるアスペクト比の増加に対して、尚も向上するが、より低い割合で向上する。それ故、少なくとも約25、そして好ましくは少なくとも約100のアスペクト比はチップドファイバー複合材にとって望ましい。連続繊維で製造された複合材は、最も高い剛性及び強度を有する。しかし、繊維含有複合材の製造はかなりの手作業が必要で、このような複合材は再生できない。更に、欠陥のある、及び/又は損傷した複合材は容易には修復できない。

分子複合材は従来の繊維-ポリマー複合材よりもかなり経済的で、且つ加工が容易である高性能材料である。更に、分子複合材は、再生可能で、そして修復可能である。分子複合材はポリマー材料のみを含み、即ち、それは繊維を含まない。このような分子複合材は、繊維-ポリマー複合材よりもかなり単純に製造されうる。分子複合材は軟質ポリマーマトリックス中に埋め込まれた硬質棒状ポリマーを含む。硬質棒状ポリマーは繊維-ポリマー複合材における繊維と類似的に等価であるとして考えることができる。最適な機械特性を有する分子複合材は、大きな比率の、少なくとも30%の硬質棒状ポリマーを含み、残部はポリマー結合体である。分子複合材は配向した、又は配向していない硬質棒状ポリマーを含む。分子複合材は、硬質棒状ポリマーが、軟質の、できればコイル状のマトリックス樹脂ポリマー中に有効に埋め込まれることが必要である。軟質ポリマーは、硬質棒状ポリマーを分散させるように作用し、硬質棒状分子のバンドル化を防止する。従来の繊維/樹脂複合材におけるように、分子複合材中の軟質ポリマーは軟質ポリマーの弾性歪みにより硬質棒状分子に沿って応力を分散させる。このように、要二の、即ち、マトリックス樹脂のポリマーは応力時に延伸されながら、硬

質棒状分子を有効に囲むように充分に柔軟である。軟質及び硬質棒状ポリマーはファンデルワールス、水素結合、又はイオン相互作用によっても強く相互作用しうる。分子複合材の利点は硬質棒状ポリマーの使用を伴ってのみ実現されうる。

今日、商業的に製造される直鎖状ポリマーの殆どは、コイル状ポリマーである。ポリマー鎖の化学構造が鎖に沿った配座及び回転運動を可能にし、全体の鎖は曲がり、コイル状構造を取る。この物理的特性は、曲げ強度、曲げ弾性、及び剛性に直接的に關係する。より少ない、又は、より狭い範囲での配座の固定が可能であれば、より剛性のポリマーとなるであろう。

2種の技術的困難が分子複合材を実験室での興味に制限してきた。第一に、分子複合材に関連する先行技術は硬質棒状ポリマーを軟質ポリマーに単にブレンドし、又は混合することが必要である。しかし、一般に、異なるタイプのポリマーは混合しないことは当業界でよく知られる。即ち、均質な単一相ブレンドは得られない。この原則は硬質棒状ポリマーにも当てはまり、そのため、初期の分子複合材はほんの少量の重量比率の硬質棒状成分を含んで製造された。これらの系で、硬質棒状成分の増加は相分離をもたらし、このポイントで分子複合材はもはや得られなかった。

第二の技術的困難は大きな分子量の硬質棒状ポリマーは製造することが益々困難であるということである。技術的問題は硬質棒状ポリマー、ポリパラフェニレンにより示される。ベンゼン又はポリパラフェニレンを導く他のモノマーの重合の間に、成長しているポリマー鎖は可溶性が減少して、そして溶液から沈殿し、重合が止まる。このことは、鎖が6〜10モノマー単位の長さで成長した後に起こる。これらのオリゴマー、即ち、硬質棒状ポリマーは短すぎて複合材の強度に寄与しない。可溶性の欠如は硬質棒状ポリマーの一般的性質

であり、このため、全てのこのような硬質棒状ポリマーの合成は困難である。

可溶性の問題は生成物ポリマーが強酸中でプロトン化しうる塩基性基を含む特別な場合に避けることができ、そして重合は強酸中で行われうる。例えば、硬質棒状ポリキノリンは酸性溶剤系の硝酸水素ジクレスリル/α-クレゾール中で製造されうる。というのは、キノリン基は酸性溶剤と相互作用して沈殿を抑制するからである。しかし、得られたポリマーは強酸中のみ可溶性であり、更なる加工が困難になる。

分子複合材が実用上実現することができる前に、(a) 硬質棒状及び軟質成分を安定均質相にブレンドすること、及び(b) ポリマーの低溶解度の問題が克服されなければならない。

発明の要旨

1つの態様において、本発明により提供された硬質棒状ポリフェニレンは、ポリマー鎖が少なくとも95% 1,4 結合を有し、そしてペンダント可溶化側基を含む直鎖ポリフェニレンである。硬質棒状ポリフェニレンは、1種より多くの種類の1,4-フェニレンモノマー単位を有するコポリマー、又はホモポリマーである。数平均重合度(DP_n)は約25より大きい。

ここで用いられるときに、DP_nは次のように定義される。

DP_n = (始めに存在するモノマー分子の数) / (系内のポリマー鎖の数)

本発明の別の態様において、セグメント化硬質棒状ポリフェニレンコポリマーは提供される。本発明のセグメント化コポリマーは1個以上の硬質棒状ポリフェニレンセグメント及び1個以上の非硬質セグメントを含み、ここで、硬質棒状ポリフェニレンセグメントは約8より大きい数平均セグメント長さ(SL_n)を有する。

ここで用いられるときに、数平均セグメント長さは、

SL_n = (始めに存在する硬質モノマー分子の数) / (反応終了時の硬質セグメントの総数)

により定義され、そして、本質的に各硬質セグメント中の平均のモノマー単位数である。各ポリマー鎖は、通常、多くの硬質成分を含む。しかし、幾つかは他より少量を含み、又は1個の硬質セグメントのみを含む。数平均セグメント長さは、

SL_n = (始めに存在する硬質モノマー分子の数) / (始めに存在する硬質又は軟質モノマー分子の数 + 反応終了時のポリマー鎖の数)

により計算されうる。

本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは、それらが1種以上の有機溶剤に可溶性であるという点でユニークである。ポリマー及びモノマーは一般的な溶剤系中でかなりの可溶性を示し、そのため、ポリマーは重合溶剤系中に溶解した状態のままである。本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーはペンダント可溶化有機基(側基又は側鎖)により可溶性にされ、それは骨格、即ち、モノマー単位に結合されている。ペンダント有機基は、硬質鎖間での相互作用を妨害すること、有機溶剤との良好な相互作用を提供すること、鎖のエントロピー(無秩序さ)を増加すること、及び平面外にフェニレン単位を曲げる立体相互作用をもたらすことにより、ポリマーに増加した可溶性及び可塑性を付与する。それ故、このようなポリマーは自己強化したプラスチック又は単一成分分子複合材と考えられうる。このように、本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは、単一分子鎖中に含まれた棒状及びコイル状成分を有する。硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーはコイル状マトリックス樹脂と混合してブレンドを形成することもでき、ここで、ペンダント有機基は相分離を防ぐように相溶剤とし

て作用する。

過去に製造された硬質棒状ポリマーは、一般に、高硬度に不溶性（強酸中に溶解しうる塩基性基を有するポリマーの特別の場合を除く）であり、且つ、不融性である。これらの特性は、製造及び加工を困難にし、そして、しばしば不可能にする。驚くべきことに、我々は、ポリマー中に適切なペンダント有機側基を含ませることが実質的に可溶性及び可融性を実質的に向上させることを発見した。以前の仕事は、このようなペンダント側基が硬質棒状ポリマーの可溶性を増加させないことを示唆した。しかし、側鎖のサイズを大きくすること、立体反発が隣接するフェニレン環を同一平面上にさせないように側基を入れること、不規則（ランダム）立体化学的配置に側基を入れること、及び/又はその特性（主として極性及び誘電率）を重合溶剤と適合させることにより、かなりの分子量の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは製造される。例えば、重合が極性溶剤、例えば、ジメチルアセトアミド(DMAC)又はN-メチルピロリジノン(NMP)中で行われるとき、可溶化有機側基は好ましくは極性であり、そして、ケトン、アミド、エステル等のような高誘電率を有するであろう。

本発明の硬質棒状骨格/軟質側鎖ポリマーは一般的な溶剤中で製造され、そして標準的な方法で加工されることができ、高強度及び弾性率が必要な構造及び他の用途に有用な、安定で、単一成分の分子複合材又は自己強化したポリマーを提供する。本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは、軟質ポリマーとのブレンドで用いられるときに、得られる分子複合材の引張強度及び弾性率の主な原因となる。このような分子複合材は微細相構造を有する均質な単一相ブレンド、又は巨視的構造を有する多相ブレンドであることができる。ペンダント側基は硬質棒状もしくはセグメント化硬質

棒状ポリマーと軟質ポリマーの間の相溶性を増加するために選択される。より相溶性の系は、より微細な構造を有するであろう。最も相溶性の系は混和性であり、そして均一な単一相であろう。本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、液晶ポリマー(LCP)、ゴム、エラストマー又はあらゆる天然もしくは合成ポリマー材料とブレンドされる。チョップドファイバー複合材の性質は繊維のアスペクト比が約100に増加するときに向上し、更なるアスペクト比の増加では比較的に向上が低いということが文献中で知られる。硬質棒状及び軟質ポリマーの単純なブレンドにおいて、分子複合材ブレンドの強度及び弾性率は硬質棒状成分のアスペクト比の関数であり、そしてこれらのブレンドは加熱時に相分離するということも文献中で知られる(W. F. Hwang, D. R. Wiff, C. L. Benner, 及び T. E. Helminiak, *Journal of Macromolecular Science - Physics*, B22, pp. 231 ~ 257(1983))。好ましくは、自己強化性プラスチックとして用いられるときに、本発明の硬質棒状ポリマーは少なくとも100のアスペクト比を有し、即ち、ポリマーの骨格（側基を含まない）は少なくとも100の平均のアスペクト比を有する直鎖セグメントを有するであろう。構造及び航空機の用途のために、例えば、100より大きいアスペクト比が望ましい。他のより要求が厳しくない用途、例えば、キャビネット、住宅、ボート船体、回路板及び他の多くのものの用途では、硬質棒状ポリマー骨格は25以上のアスペクト比を有することができる。同様に、本発明のセグメント化硬質棒状ポリマーは構造用途に用いられるときに、約6より大きい、そして好ましくは約8より大きいアスペクト比を有するセグメントを有するであろう。本発明の可溶性の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーはポリマー鎖を含む直鎖セグメントのアスペクト比に直接的に関連する。

本発明の目的のために、モノマー単位のアスペクト比とは、結合手が円筒の軸と平行になるように、各結合手の半分の長さを含めるが、いかなる可溶性側基をも含めない、モノマー単位を取り囲む最小の直径の円筒の長さ/直径比を意味する。例えば、ポリベンゼンモノマー単位(-C₆H₄-)のアスペクト比は約1である。ポリマーセグメントのアスペクト比は、円筒の軸が直鎖セグメント中の結合手と平行になるように、各末端結合手の長さの半分の長さを含めるが、あらゆる結合した側基を含めないポリマーセグメントを取り囲む最小の直径の円筒の長さ/直径比と解釈される。

本発明の目的のために、アスペクト比は硬質棒状ポリマー、硬質棒状モノマー単位、又は硬質棒状ポリマーの直鎖セグメントにのみ適用されるであろう。硬質棒状ポリマーのアスペクト比は、その直鎖セグメントの平均のアスペクト比を意味するように解釈されるであろう。上記のアスペクト比の定義は繊維含有複合材に関する一般的な使用と親密な類似性を提供することを意味する。

本発明の1態様により提供される硬質棒状ポリマーのポリマー骨格は、実質的に直鎖の、骨格中で屈曲又は曲げとなる柔軟性を有せず、即ち、それらが高アスペクト比を有するであろう。従って、ポリマーは、瞬時の屈曲、又は骨格の剛性を阻害しうる他の欠陥の形成を起こしにくい加工を用いて製造されるべきである。にもかかわらず、殆ど全ての化学反応は副反応を有し、そして、この為、最終ポリマー中に含まれるフェニレンモノマー単位のうちの少量は1.4結合を有せず、むしろ、1.2又は1.3結合（平行でない共有結合）を有するであろう。他の副反応も可能であり、非フェニレン結合、例えば、エーテル結合又は縮結合をもたらす。しかし、本発明の実施により提供された硬質棒状ポリマーは少なくとも95%の1.4結合、そして好ましくは少なくとも98%の1.4結合を有するであろう。ポ

リマー中のいかなる1.2又は1.3結合も直鎖セグメントの平均長さを減じるであろう。このように、99% 1.4結合を有する1000個のモノマー単位の長さのポリマー鎖は、約91に等しい数平均セグメント長さ(SL)を有する、平均で11個の直鎖セグメントを含むであろう。

99%より多量で平行な共有結合を有する、即ち、骨格の99%より多くが1.4結合である、本発明により提供された硬質棒状ポリマーは、例外的に剛性であり、そして強固であり、航空機用途のような高い引張及び曲げ強度及び弾性率が必要なときに有用であろう。約95%~99%の平行な共有結合を有する硬質棒状ポリマーは、より厳しくない用途、ボディパネル、成形部品、電子基板及び他の多くの用途のための有用であろう。本発明の1つの態様において、非硬質棒状モノマー単位はポリマー中に意図的に導入され、これにより可溶性を促進し、そして他の特性、例えば、T_g又は破断点伸び率を変更する。本発明に実施により提供されるポリマーは、ホモポリマーであるか又は2種以上の異なるモノマーのコポリマーであることができる。本発明のポリマーは、少なくとも約25個のフェニレン単位、好ましくは少なくとも約100個のフェニレン単位を含む硬質棒状骨格を含み、ここで、少なくとも95%、そして好ましくは少なくとも99%のモノマー単位が1.4結合により結合され、そしてそのモノマーは一般的な溶剤に可溶性である。可溶性は、硬質棒状骨格、即ち、少なくとも骨格のモノマー単位の幾つかに結合した可溶化基により付与される。好ましくは、可溶化基は100個のモノマー単位のうち少なくとも1個に結合する。

本発明の目的のために、「可溶性」という用語はポリマーを0.5重量%より多量に含む、及び、ポリマーを形成するために用いられたモノマーを約0.5%より多量に含む溶液が製造されうること意味す

るであろう。「可溶化基」とは、問題のポリマーに側基として結合したときに、適切な溶剤系中でそれを可溶性にするであろう官能基を意味する。特定のポリマー及び溶剤利用の可溶化基を選択するときには種々の要因が考慮されなければならない、そして、他の全てが同一で、より大きな又はより高い分子量の可溶化基はより高い溶解度をもたらすであろうと理解される。逆に、より小さい可溶化基では、溶剤と可溶化基の性質の適合性がより重要であり、更に、可溶化を助けるために、ポリマー構造に由来する他の良好な相互作用を有する必要があるであろう。「硬質棒状モノマー単位」とは、ポリマーの硬質棒状骨格鎖の基本的な有機構造単位を意味し、ここで、それらに結合する共有結合は硬質棒状モノマー単位内の配座の変化に関係なく平行である。本発明の目的のために、硬質棒状モノマー単位は、他の結合したかなる側鎖、即ち、可溶化基をも含めた1,4-フェニレン単位に限定されるであろう。

「モノマー単位」という用語は、本発明において常に「硬質棒状モノマー単位」を意味するように用いられるであろう。軟質又は非硬質棒状モノマー単位が議論される場合には、それは「非硬質棒状モノマー単位」として示されるであろう。殆どの非硬質棒状モノマー単位は、例えば、1,3-フェニレン基又は4,4'-ジフェニルエーテル基のようにポリマー鎖への結合が平行である配座を達成することができない。しかし、幾つかの非硬質モノマー単位は、高価KEVLAR® DuPont Companyから提供されるポリマー(1,4-フェニレンジアミンとテレフタル酸のポリアミド)のフェニレンアミド型モノマー単位のように、ポリマー鎖への結合が平行である配座を許容するであろう。このような非硬質モノマー単位を含むポリマーは、曲げ又は屈曲の配座の可能性により「疑似-硬質」である。硬質棒状ポリマーは、一般に、疑似-硬質ポリマーよりも剛性である。

溶解度特性に影響を与えることが示された。特に、芳香族中に含まれた2,2'-二置換ビフェニレン単位(H.G. Rogers ら、米国特許第4,433,132号; 2月21日, 1984)、棒状ポリアミド(H.G. Rogers ら、*Macromolecules*, 1985、18、1056)及び硬質ポリイミド(F.W. Harris ら、*High Performance Polymers*, 1989、1、3)は一般に向上した可溶性をもたらす、恐らく、それは置換基自体が何かではなく、立体的に強いられたビフェニレン芳香環の非同一平面性によるものである。共役芳香族の伸長した平面鎖及びネットワークは良好なスタッキング及び強い分子間相互作用を示し、そして、一般に高い結晶性を示すことが期待される。このため、低い溶解度を示す。ホモポリマー及び、特にコポリマー中の側鎖のランダム分布はポリマー鎖の対称性を低下させ、それにより結晶性を低下させることにより可溶性を向上させるであろう。

本発明により提供される硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマー(ホモポリマー及びコポリマー)は可溶化有機基により置換された硬質棒状骨格中の各100モノマー単位につき少なくとも1個のモノマー単位、又は、好ましくは可溶化有機基により置換された硬質棒状骨格中の各10モノマー単位につき少なくとも1個のモノマー単位を有するであろう。一般に、比較的小さい可溶化側基では、良好な可溶性のためには、より高い置換の割合が必要である。多くの場合、50%以下のモノマー単位は未置換であるはずであり、例えば、1,4-ジクロロベンゼンと2,5-ジクロロベンゾフェノンのコポリマーは10%未置換単位で溶解度の評価できる低下を示し、低分子量材料のみが約50%より多くの未置換単位を有して製造される。モノマー単位上に置換されて、結合して、又はペンダントである可溶化有機基は1個以上の有機溶剤系中に可溶性である有機分子である。比較的小さい有機基、即ち、約300より小さい分子量の有機基が適

本発明の目的のために、「モノマー」とは、ポリマーへの直前の化学前駆体を意味する。ここに述べる殆どの重合反応は縮合重合であるから、モノマーは、通常、対応するモノマー単位に関して1個以上の官能基を失うであろう。例えば、モノマー-ジクロロベンゼン($C_6H_4Cl_2$)はフェニレン(C_6H_4)モノマー単位を含むポリマーへと重合する。

本発明により適用される硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーの可溶性はペンダント可溶化有機基をポリマーのモノマー単位の少なくとも幾つかに結合されることにより達成される。

多くの複雑な反応が含まれるために、有機置換基(ペンダント有機基)、ポリマー骨格、ポリマー配座、溶剤系及び他の環境要因(例えば、温度、圧力)のどの組み合わせが可溶性にするかの上位を決定することが困難であると当業者は認識するであろう。実際、上記に述べたように、他の研究者は、ペンダント有機置換基が硬質棒状オリゴマー及びポリマーの溶解度の実質的な増加を提供しないことを発見している。我々は、しかし、可溶性硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマー系の合理的な設計の一般的な戦略を発見した。例えば、硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーが極性溶剤中で合成されようとするならば、ポリマー及びモノマー出発物質のペンダント可溶化有機基は極性溶剤に可溶性である基であろう。同様に、硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーが無極性溶剤中で合成されようとするならば、硬質棒状ポリマー骨格及びモノマー出発物質上のペンダント可溶化有機基は無極性溶剤中に可溶性である基であろう。

骨格自体の性質による種々の要因はポリマーの固有溶解度(inherent solubility)にも影響を与える。特にペンダント有機置換基の位置に関する個々のモノマー単位の配向性は、ポリマーの溶

切な溶解度を提供するためには、上記に示したように、他の好ましい骨格相互作用が必要でありうる。例えば、ポリパラフェニレン型ポリマーにおいて、各200モノマー単位中に、好ましくは各20モノマー単位中に、そして最も好ましくは約4モノマー単位に少なくとも1個の2,2'-二置換ビフェニレンフラグメントが必要であろう。本発明の態様において、硬質棒状ポリマーがホモポリマーである場合、同一の有機又はペンダント基は各モノマー単位上に存在する。側鎖は溶解度を向上させるように、特に重合溶剤系への溶解度を向上させるように選択される。例えば、極性基、例えば、N,N-ジメチルアミド基は極性溶剤中での溶解度を向上させるであろう。

本発明の1態様において、ポリマーは2種以上の硬質モノマー単位型のコポリマーであり、そして、モノマー単位の多くは可溶化有機基により置換されている。ポリマーは2種の異なるモノマー単位又はモノマー、3種の異なるモノマー単位又はモノマー、4種の異なるモノマー単位又はモノマー等から形成される。硬質棒状骨格中、100個につき少なくとも1個のモノマー単位(1%)、好ましくは10%、そして最も好ましくは50%がそれに結合した可溶化有機基を有する。

本発明の別の態様において、ポリマーは、少なくとも約8のセグメント長さ(SL)を有する硬質棒状セグメント及びあらゆる長さの非硬質棒状セグメントを有するコポリマーである。硬質棒状セグメントが非平行の単結合によってのみ分けられている場合、非平行結合は、例えば、直立した4,4'-ジフェニルエーテルモノマー単位が導入されたときに、さもなければ直鎖ポリマー分子であった分子において屈曲を示す。この場合、硬質棒状セグメント間の角度は固定されている。もし、非硬質モノマー単位が1個より大きい非平行結合を有するならば、又はもし、非硬質セグメントが1より大きい

長さを有するならば、硬質棒状セグメント間の角度は固定されておらず、そして、全体としてコポリマーは、より大きな柔軟性を有する。長い非硬質ブロックの場合、コポリマーは、硬質ブロックが軟質ブロックを強化する単一成分複合材と考えられる。

硬質棒状ポリフェニレンセグメントが非硬質棒状セグメントとのブロックコポリマーで用いられるときに、硬質セグメントは、比較的小さいアスペクト比の硬質セグメントのコポリマーの物理及び機械特性に劇的な影響を与えるであろう。

図面の簡単な説明

次の詳細な説明、添付の請求項、及び添付の図面について考えられるときに、本発明のこれら及び他の特徴、態様及び利点は完全に理解されるであろう。

図1は本発明の実施により提供されたマルチフィラメント繊維の単様式透視図である。

図2は本発明の実施により提供された自立フィルムロールの単様式透視図である。

図3は本発明の実施により提供された半透過膜の単様式透視断面図である。

図4は航空機の翼の前縁上に取り付けられた、本発明の実施により提供された単様式透視図である。

図5は本発明の実施により提供された4層ブリット配線板の模式断面側面図である。

図6は本発明の実施により提供された不織布マットの単様式透視図である。

図7は本発明の実施により提供されたフォームのブロックの単様式透視図である。

図8は本発明の実施により提供されたマルチチップモジュールの

単様式分解断面側面図である。

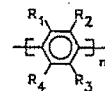
図9aは本発明により提供されたポリマーを含む繊維含有複合材の単様式側面図である。

図9bは図9aの繊維含有複合材の線部分の拡大図である。

本発明の詳細な説明

第一の好ましい態様において、本発明の実施により提供される硬質棒状ポリマーはモノマー単位間に平行な共有結合(1,4結合)を含む直線ポリフェニレンである。このような硬質棒状ポリマーは少なくとも85%の1,4結合、好ましくは99%の1,4結合を有し、即ち、ポリマーは高いアスペクト比を有するであろう。

本発明の硬質棒状ポリマーは次の一般式



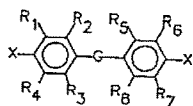
構造I

(式中、各R₁、R₂、R₃及びR₄は独立に、可溶化基又は水素から選ばれる。)を有する。この構造はモノマー単位の混合物を有するポリマー並びに単一のタイプのモノマー単位を有するポリマーを表すことを意味する。この構造はR基のいかなる特定の配向、配列、立体化学的性質、又は領域化学的性質を含むことを意味しない。このように、このポリマーはヘッド-トゥ-ヘッド、ヘッド-トゥ-テイル、ランダム、ブロック、又はより複雑な配列を有する。特定の配列は製造方法並びに用いられるモノマーの反応性及びタイプに依存するであろう。

本発明の別の好ましい態様において、硬質ポリフェニレンセグメ

ントは軟質モノマー単位又は軟質セグメントもしくはブロックにより分離され、セグメント化ポリマーを提供する。この場合、軟質セグメントは可溶性及び加工性に寄与し、そして硬質ポリフェニレンセグメント上の可溶化側基も同様である。硬質セグメントの硬質骨格は高度の剛性及び強度を有するセグメント化硬質棒状セグメントを提供し、そして、硬質及び軟質セグメントの相対量に比例した度合いで、他の性質。例えば、耐クリープ性、易燃性、熱膨張係数等も改質する。実際、このような物理的及び機械的性質は硬質の分率を調整することにより正確に調整される。例えば、セグメント化硬質棒状ポリマーの熱膨張係数は、その製造に用いた軟質モノマーに対する硬質モノマーの量を制御することにより特定の材料に合うように調整される。

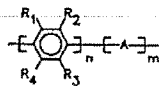
構造IIのジハロ芳香族モノマーはセグメント化硬質棒状ポリマーの製造において用いられる。



構造II

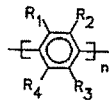
(式中、R₁-R₈は独立に可溶化基及びHから選ばれ、ここで、Gは-O-、-S-、-CH₂-、-CY₂-、-OCH₂-、-OAr-、-O(ArO)-、-(CY₂)₂-、-CO-、-CO₂-、-CONY-、-O(CH₂CH₂O)-、-、-(CF₂)₂-、-COArCO-、-CO(CH₂)₂-、CO-、C(CF₃)₂-、-C(CF₃)₂(Y)-、-NY-、-P(=O)Y-であり、XはCl又はBr又はIであり、そしてArは芳香族基、複素芳香族基又は置換芳香族基であり、そして、Yは独立にH、F、CF₃、アルキル、アリール、ヘテロアリール又はアラルキルからなる群より選ばれ、そしてnは1以上である。)

軟質モノマー単位により分離される硬質棒状ポリフェニレンセグメントを含むポリマー（本発明のセグメント化硬質棒状ポリマー）の構造のこのような代表的な1つの態様は次のようである。



構造III

(式中、



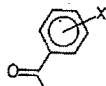
は硬質棒状ポリマーセグメントであり、式中、各モノマー単位上、各R₁、R₂、R₃及びR₄は、独立に、H又は可溶化側基であり、そして、-[A]_nは非硬質セグメントであり、例えば、構造IIの非硬質モノマーから誘導され、ここで、硬質棒状ポリフェニレンセグメントは少なくとも約8の数平均セグメント長さSLを有し、nは硬質セグメント中の平均のモノマー単位数であり、mは軟質セグメント中の平均のモノマー単位数であり、そしてmは少なくとも1である。)

1つの代表的な例において、本発明のセグメント化硬質棒状ポリマーは構造IIIを有する。(式中、-A-は



本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは硬質棒状ポリマー骨格中、各100モノマー単位につき少なくとも1個の可溶化有機基により置換されたモノマー単位を有するであろう。好ましくは、ポリマーは10のうちの少なくとも約1個の可溶化有機基により置換されたモノマー単位を有するであろう。より好ましくは、ポリマーは10モノマー単位当たり1個より多くの可溶化有機基により置換されたモノマー単位を有するであろう。モノマー単位上に置換され、結合され、又はペンダントである可溶化有機基は1種以上の有機溶剤系に可溶性を有する有機分子である。用いられうる可溶化有機基は、制限するわけではないが、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、アルキルもしくはアリールアミド、アルキルもしくはアリールチオエーテル、アルキルもしくはアリールケトン、アルコキシ、アリールオキシ、ベンゾイル、フェノキシベンゾイル、スルホン、エステル、イミド、イミン、アルコール、アミン及びアルデヒドを含む。特定の溶剤中での可溶性を付与する他の有機基も可溶化有機基として用いられうる。

代表的な態様において、R基のうちの少なくとも1個が



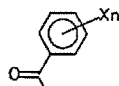
(式中、Xは、水素、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、メチル、フェニル、ベンジル、ベンゾイル、ヒドロキシ、メトキシ、フェノキシ、-SC₆H₅及び-OCOCH₃からなる群より選ばれる。)である構造I又はIIIのポリマーは提供される。

別の代表的な態様において、R基のうちの少なくとも1個が

であり、式中、B¹-B⁴は独立に、H、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀Ar、アルカリール、F、CF₃、フェノキシ、-COAr、-COアルキル、-CO₂Ar、-CO₂アルキルからなる群より選ばれ、式中、Arはアリール又はヘテロアリールである。この場合の軟質モノマーは、1,3-置換ジクロロアレーンから誘導される。別の代表的な態様において、-A-は1,3-フェニレンであり、そして1,3-ジクロロベンゼンから誘導される。他の軟質モノマー及びモノマー単位は、当業者に明かなように、用いられうる。

セグメント化硬質棒状ポリマーは、圧縮成形及び射出成形、押出成形を含む硬質棒状ポリマーと同一の方法及び当業者に明かな他の方法を用いて、ブレンド、アロイ及び混合物中において、添加剤として、マトリックス樹脂としてフィルム及び繊維を製造することができる。

硬質又は棒状であるが、本発明により提供される真の硬質棒状ポリマーと区別してはならない。他のポリマー系は過去に記載された。例えば、長鎖パラ-配向芳香族ポリアミド及びポリエステルはしばしば種々の分子間力により棒状アセンブリーへの秩序を示し、そして、結果として真の硬質棒状ポリマーの特定の利点(例えば、高強度)及び欠点(低い溶解度)を示す。このようなポリマー系は実際には単に「疑似-硬質」であり、というのは、エステル及びアミド結合は、元来、硬質又は平行でなく、特定の条件下で平行の配座を取るだけであるからである。より低強度及びより高温において、それらは軟質ポリマーのように挙動しうる。芳香族ポリアミド及びポリエステル骨格の理論的な剛性はポリフェニレン骨格よりも低いことが当業界で知られる。より剛性のポリマーは、勿論、強化特性を有するであろう。



(式中、Xは、メチル、エチル、フェニル、ベンジル、F及びCF₃からなる群より選ばれ、そしてnは1、2、3、4又は5である。)である構造I又はIIIのポリマーは提供される。

別の代表的な態様において、構造I又はIIIのポリマーは提供され、ここで、R₁、R₂、R₃又はR₄のうちの1個が、CR₂R₃Arからなる群より選ばれ、式中、Arはアリール、であり、R₂及びR₄はH、メチル、F、Cl、C₁-C₁₀アルコキシ、OH、R₂とR₄が橋掛け基として共になつて-OC₆H₄O-、-OC₆H₄CH(CH₃)OH-、-OC₆H₄O- (カチコール)、-OC₆H₄O-(1,2-シクロヘキサジオール)及び-OC₆H₄CH₂O-であり、ここで、R₂はアルキルもしくはアリールである。

更に別の代表的な態様において、構造I又はIIIのポリマーは提供され、ここで、R₁は-(CO)Xであり、式中、Xは2-ピベリジル、4-ピベリジル、-CH₂C₆H₅、-CH₂CH₂C₆H₅、1-ナフチル及び2-ナフチル又は他の芳香族、縮合環芳香族又は置換環芳香族基からなる群より選ばれる。

更なる代表的な態様において、構造I又はIIIのポリマーは提供され、ここで、R基のうちの少なくとも1個は-SO₂Xであり、式中、Xはフェニル、トリル、1-ナフチル、2-ナフチル、メトキシフェニル及びフェノキシフェニル又は他の芳香族もしくは置換芳香族基からなる群より選ばれる。

更なる代表的な態様において、構造I又はIIIのポリマーは提供され、ここで、R基のうちの少なくとも1個は-NR₂R₃であり、式中、

R_1 及び R_2 は同一である又は異なることができ、そして、独立に、アルキル、アリール、アルカリール、水素、メチル、エチル、フェニル、 $-COCH_3$ 、並びに、換置基、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等として共になった R_1 及び R_2 からなる群より選ばれる。

別の態様において、構造I又はIIのポリマーは提供され、ここで、 R 基のうち少なくとも1個は $-N=CR_1R_2$ であり、式中、 R_1 及び R_2 は同一である又は異なることができ、そして、独立に、アルキル、アリール、アルカリール、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 CH_2CH_3 、フェニル、トリル、メトキシフェニル、ベンジル、アリール、 C_1-C_{12} アルキル、並びに、換置基、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等として共になった R_1 及び R_2 からなる群より選ばれる。

本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーはよく知られる化学重合及び付加反応により、又はここに記載する新規の方法により製造される。本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマー並びにモノマー出発物質が両方とも可溶性である溶剤系中での化学重合付加反応を用いる。勿論、モノマー及びポリマーは全ての条件下で完全な可溶性を示さなければならない。ポリマーは、正確な溶剤-ポリマー対及び他の要因、例えば、温度により、特定の重量分率にまでのみ可溶性を示すであろう。明らかに、進行する化学反応用の溶剤にモノマーが完全に可溶性であることが必要ではない。よく知られる技術のように、化学混合物中での限定された溶解度を示す化合物は、溶解したモノマー及び未溶解のモノマーの間の平衡により、即ち、溶解したモノマーの一部分が反応において連続的に消費されるにつれて未溶解のモノマーは溶解を徐々に延長することにより、完全に反

応して生成物を提供するのである。上記に議論したように、モノマー及びポリマーは、少なくとも約0.5重量%のモノマー及び少なくとも約0.5重量%のポリマーを含む溶液が製造されるときに、特定の溶剤系中に「可溶性」であると考えられる。

溶剤中のモノマー及びポリマーの可溶性を調査するために、ペンダント有機基の性質は所望の溶剤の性質に合っていないなければならない。このように、もし、硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーが極性溶剤中で合成されようとするならば、ポリマー及びモノマー出発物質のペンダント可溶化有機基は極性溶剤中で可溶性である基であろう。同様に、もし、硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーが無極性溶剤中で合成されようとするならば、ポリマー及びモノマー出発物質上のペンダント可溶化有機基は無極性溶剤中で可溶性である基であろう。我々は、可溶化を達成するためには、可溶化有機基の誘電率及び双極子モーメントが溶剤のそれと合っていることが非常に重要であることを発見した。例えば、極性の非プロトン溶剤、例えば、NMP 中での可溶性を達成するために、可溶化有機基は約5より大きい誘電率及び約1.5より大きい双極子モーメントを有するべきである。

一般に、比較的に長い有機側鎖、例えば、約300より大きい分子量を有するものは本発明の硬質棒状ポリマーの可溶性を向上させるために好ましい。しかし、驚くべきことに、我々は、硬質棒状ポリフェニレン型ポリマー、即ち、構造Iを有する直鎖ポリパラフェニレン型モノマー単位を含む硬質棒状ポリマーは比較的に短いペンダント有機基、即ち、約15〜約300の分子量の有機基により可溶化されることを発見した。可溶性は、通常、共に作用する好ましい相互作用の組み合わせにより達成される。例えば、可溶性は、非常に小さい(即ち、低分子量)であるが、非常に極性の側鎖のヒドロキシ-

OH) 及びアミノ($-NH_2$)により置換された硬質棒状ポリパラフェニレンにおいて達成される。

平面芳香族は、良好にスタックする傾向があり、それらを非常に結晶性にし、そしてそのため、低い溶解度を有する。このスタックする傾向は、隣接する芳香環、即ち、モノマー単位を平面から傾じられるように強いることにより減じられる。このことは、モノマー単位を結合する共有結合に隣接する置換基の付加により行われることができ、実質的な数の二置換2,2'-ビアリール型結合をもたらす。このような単位は、他のタイプのポリマー系に含まれたときに溶解度の増加を示した。それ故、短鎖のペンダント化ポリパラフェニレンの最大の可溶性を達成するためには、モノマーの性質又はポリマーの性質は実質的な数の二置換2,2'-ビフェニル結合がポリマー中に導入されたようであるべきである。例えば、もし、全てのモノマー単位が1個の非水素側基を有するならば($R_1 \neq H$, $R_2 = R_1 = R_2$)、規則的なヘッド-トゥー-テールカートネーションは2,2'-二置換結合をもたらさず、しかし、規則的なヘッド-トゥー-ヘッドカートネーションは50% 2,2'-二置換及び50% 2,2'-未置換の結合をもたらす。完全にランダムなカートネーションは25% 2,2'-置換、50% 2,2'-一置換及び25% 2,2'-二置換結合を提供するのである。

我々は、ベンゾイルもしくは置換ベンゾイル可溶化側基を有する硬質棒状ポリフェニレンはアミド溶剤、例えば、N-メチルピロリジン(NMP) 中で可溶性であり、高分子量の硬質棒状ポリフェニレンはアミド溶剤中で製造されようことを特に発見した。ポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)₁ はニッケル触媒での還元カップリングにより2,5-ジクロロベンゾフェノンから誘導される。得られたポリマーは非常に高い粘度を有し、そして、エタノールもしくは他の非溶剤での沈殿により精製される。乾燥したポリマーは、

NMP、ジメチルアセトアミド、フェニルエーテル、 α -クレゾール、硫酸、アニソール、クロロホルム中で5%のNMP、クロロベンゼン及び同様の溶剤中に可溶性である。



ポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)₁

ポリマー1の分子量は、モノマー/触媒比、反応体及び溶剤の純度、溶剤の乾燥性、酸素濃度等を含む重合の正確な条件に依存するのである。亜鉛が活性化されることによる方法は分子量に大きく影響を与える。亜鉛が最も活性であるときに、即ち、反応時間は最も短いときに最も高い分子量が得られるようである。亜鉛が乾燥工程において形成されるクランプを含まない器動性粉末であることは重要である。下記の実施例において与えられる亜鉛活性化方法は有効であり、そして便利であるが、他の活性化方法は適切であり、ソニケーション、蒸留及び他の酸による処理、次いで湿気及び乾燥を含む。反応の間及び特に反応の初期に亜鉛が良好に混合されることも重要である。

分子量は多くの方法により測定されることができ、その殆どは相対的な分子量のみを与える。2つの最も広く用いられる方法は、粘度及びゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC) である。固有粘度($[\eta]$)はMark-Houwinkの等式:

$$[\eta] = k \cdot MW^\alpha$$

により分子量に関連する。軟質ポリマーでは、 α は通常、約0.6であり、しかし、硬質ポリマーでは、 α は通常1より大きく、2ま

でありうる。絶対分子量を決定するために、 k 及び a は他の方法から得られなければならない。又は、研究しているポリマーと同様の構造を有する標準を用いて評価されなければならない。有機溶剤中に可溶性である公知の硬質棒状ポリマーが存在しないので、ここに記載のポリフェニレンの良好な標準はない。ポリパラベンゾビスアゾール及びポリパラベンゾビスオキサゾールに適用した [

J. F. Wolfe の "Polybenzothiazoles and Oxazoles", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988; vol. 11, pp. 601 ~ 635]:

$$[\eta] = 4.86 \times 10^{-4} (d \cdot M_w)^{0.7} (M_w / M_n)^{0.1}$$

(式中、 $[\eta]$ は dL/g であり、 d は cm 単位での鎖要素の流体力学的直径であり、そして M_w は g/cm 単位での単位長さ当たりの質量である。) のように、粘度及び分子量の間の期待される関係を基礎としておおよそ評価することができる。もし、 d が 10^{-7}cm (100\AA) であり、トランス-PBT の M_w が $2.15 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ であり、シス-PBT の M_w が $1.83 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ であり、 $M_w = M_n$ ($M_w / M_n = 1$) であり、そして $M_w / M_n = 1.3$ であるならば、重量平均分子量は単純な $[\eta]$ の測定により決定されうる。

ポリマー-1 に関して、我々は、 d が $1.5 \times 10^{-7} \text{cm}$ であり、 $M_w = 4.19 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ 、 $M_w / M_n = 1.80/4.3 \text{\AA}$ であり、そして $[\eta] = 2.4 \times 10^{-4} \text{dL/g}$ であると評価する。このように、下記の実施例 I のポリマーは $[\eta] = 7.2 \text{dL/g}$ 及び $51,000$ の評価した粘度平均分子量を有する。

固有粘度はMark-Houwink定数なしの分子量の相対測定として有用である。比較のために、ポリフェニレンの最も高い報告された粘度は 2.05dL/g (M. Rehahn, A.-D. Schluter, G. Wenger Macromol. Chem. 1990, 191, 1991~2003) である。

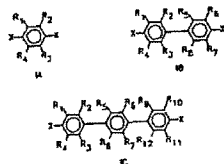
同様に、GPC により決定される分子量は後述標準品が必要であり、

そして、硬質棒状標準品は入手できない。下記の実施例に提供された GPC データはポリスチレン標準を用いて報告され、そして、そのため、実際の重量平均分子量よりかなり高いことが期待される。

本発明の可溶性硬質棒状ポリマーは 1,4-フェニレン置換化学への高い選択性であるいかなる方法によっても製造されうる。このような反応の制限しない例は: 4-クロロアリールグリナール試薬のニッケル触媒カップリング、1,4-アリールハライドのニッケルもしくはパラジウム触媒カップリング、4-クロロフェニル誘導体のパラジウム触媒カップリング、一置換 2-ピロンのディールスアルダーカップリング (J. N. Brahm, T. Hodgins, K. Katto, R. T. Kohl 及び J. K. Stille, Macromolecules, 11, 343 ~ 346, 1978)、1,4-ジアルコキシベンゼンのアニオン酸化及びシクロヘキサジオール誘導体の付加重合である。ポリマーは少なくとも 25 個のモノマー単位の長さであり、好ましくは 100 個のモノマー単位の長さであり、そして、最も好ましくは 100 個のモノマー単位より長いであろう。ポリマーは単一のモノマーのホモポリマーであるか、又は 2 種以上の異なるモノマーもしくはモノマー単位のコポリマーでありうる。本発明のセグメント化硬質棒状ポリマーは硬質棒状ポリマーと同一の方法により製造されることができ、但し、非硬質棒状モノマーが重合の前又は間に硬質棒状モノマーに加えられうる。

アリールグリナール試薬から直接もしくはアルキル置換ポリフェニレンを製造する方法は、T. Yamamoto により、Bull. Chem. Soc. Jpn., 1978, 51, 2091 及び M. Rehahn により、Polymer, 1989, 30, 1054 に記載されている。パラフェニレンポリマー (構造 I) のモノマー単位から製造された) は遷移金属錯体により触媒されたパラジハロベンゼンのグリナール試薬のカップリングにより製造されうる。このように、4-プロモフェニルマグネシウムブロミド (1モル) 及びア

ルキル基が約 24 個の炭素原子の平均の鎖長を有する 4-プロモ-3-アルキルフェニルマグネシウムブロミド (1モル) の混合物は、遷移金属錯体の存在下で、エーテル溶剤中で反応して、2 個のうちの約 1 個が長鎖アルキル基により置換されたモノマー単位を有するポリパラフェニレン硬質棒状ポリマーを生じる。遷移金属が触媒されたカップリング反応はゆるやかな条件下で選択的に、そして定量的に進行する。反応の別の変形において、1,4-ジプロモベンゼン (0.5モル) 及び長鎖のアルコキシ基により置換された 1,4-ジプロモベンゼン (1モル) は、マグネシウム金属及び遷移金属触媒の存在下で、不活性溶剤、例えば、エーテル中でカップリングして 3 個のモノマー単位うちの平均で約 2 個のモノマー単位が長鎖アルコキシ基により置換されたポリパラフェニレン硬質棒状ポリマーを生じる。種々のジハロゲン化ベンゼン (式 I A のモノマー)、ジフェニル (式 I B のモノマー) ターフェニル (式 I C のモノマー) はこれらの方法を用いて製造されることができ (モノマー I A, I B 及び I C の $R_1 \sim R_{12}$ は、独立に可溶化基及び H から選ばれる)。ジプロモ置換化合物 ($X = \text{Br}$) は反応のために選ばれる化合物であるが、多くの場合、もし、反応が開始されうらば、ジクロロ化合物 ($X = \text{Cl}$) も用いられうる。我々は、 $\text{NiCl}_2 \cdot (2,2'-\text{ビピリジン})$ 遷移金属触媒はこの反応のために満足して作用することを発見した。



硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーがグリナール試薬条件下で製造されるときに、次のタイプの有機基はグリナール試薬反応して望ましくない副反応を起こす: ハロゲン化アルキル、アミド、エステル、ケトン等。このように、本発明のポリマーがグリニャール条件を用いて製造されるときに、このような基は可溶化側基として避けられるべきである。パラジハロアレンモノマーのカップリングは、好ましくは、還元剤として亜鉛を含むニッケルもしくはパラジウム触媒とともに行われる。我々は、このような重合が高分子量の可溶性硬質棒状ポリパラフェニレンポリマーを、実質的に定量できる収率で提供することを発見した。種々の溶剤、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルピロリジノン (NMP)、ヘキサメチル磷トリアミド (HMPT)、ベンゼン、テトラヒドロフラン (THF) 及びジメトキシエタン (DME) が用いられうるので、このアプローチは明白な利点を有する。このカップリング反応は特に反応性の基、例えば、ニトリル及びカルボニル基を有するモノマーにも用いられうる。更に、亜鉛はマグネシウムほど高価でなく、取扱が容易である。ジフェニル誘導体及び非硬質棒状ポリマー系を製造するための同様の反応は、Colon (I. Colon 及び B. Kelsey, J. Org. Chem., 1986, 51, 2627; I. Colon 及び C. M. Merriam, 米国特許第 4,488,576 号、12月4日、1984年) により示された。不適なことに、この技術は、置換基によるニッケル触媒の毒化のために、置換ジハロベンゼン型モノマーから高分子量ポリマーを製造することは満足されないことが示された。

それ故、無水ニッケル化合物、トリアリールホスフィンリガンド、無機塩促進剤及び亜鉛金属の混合物は、無水の極性の非プロトン性溶剤において可溶化有機基により置換されたパラジハロベンゼンモ

ノマー単位の還元カップリングから高分子量ポリパラフェニレンを製造するために充分であった。いかなる水及び他の非プロトン性不純物が除去された、高度に精製された(好ましくは99%純度より高い)パラジハロベンゼンモノマーを利用することが高く推薦される。例えば、1当量の無水ニッケルクロリド、3当量のヨウ化ナトリウム、7当量のトリフェニルホスフィン、及び50当量の亜鉛金属の混合物は約30当量の置換パラジクロロベンゼンモノマーの重合に有効である。重合は好ましくは約50℃で行われるが、約25℃〜約100℃で有効である。モノマーの当量/ニッケル触媒の当量の比は約10〜約5000の範囲にわたって変換することができ、そして、亜鉛の当量/モノマーの当量の比は少なくとも1.0である。ホスフィンリガンドの当量/ニッケル触媒の当量の比は約3.0〜約10以上で変換する。ホスフィンリガンドは、所望しない副反応をもたらす高度に飽和したニッケル零結体の生成を抑制するために約2.5M以上であるべきである。無機塩促進剤の使用は任意である。用いられるときに、無機塩促進剤は約0.05M〜1Mの濃度であるべきであり、好ましくは約0.1である。無機塩促進剤の制限しない例は、アルカリヨード、アルカリブロミド、ハロゲン化亜鉛等である。これらの促進剤は、アリールハライドのニッケル触媒カップリングの典型である誘導時間を減じ、又は排除する。誘導時間又はセグメント化誘導時間ポリマーがニッケル触媒カップリングにより製造されるときに、次のタイプの側基は反応を妨害し、そして避けられるべきである: ハロゲン化物、酸、アルコール、第一及び第二アミン、ニトロ基、及びあらゆるプロトン性基。これらのタイプの側基が望まれるならば、それらは保護された形にされるべきである。上記に記載のニッケルトリアリールホスフィン触媒を用いるときに、高分子量ポリパラフェニレンを得るために充分に反応性のモノマー

を選択するように注意しなければならない。もし反応性が低すぎれば、より副反応が起こりそうであり、それが分子量を制限し、及び/又は触媒を非活性化させる。また、パラジハロアレーンのハライド基は、置換基が何か及びその位置により異なる反応性を有する。それ故、ポリマー骨格に沿ってのモノマー基の配列(例えば、ヘッド-トゥー-ヘッド、ヘッド-トゥー-テイル及びテイル-トゥー-テイル)はモノマーのハロ基の相対反応性により大体決定されるであろう。コポリマーが製造されているときには、相対反応性を考慮することも重要である。例えば、コポリマーにおいて異なるモノマー基の完全なランダム分布が望まれるときに、同様の反応性のモノマーを選択することが望ましい。逆に、ブロック型コポリマーを得るために、実質的に異なる反応性のモノマーが選択されることが望ましいが、もし、モノマーのいずれかの反応性が低すぎれば分子量は制限される。

一般に、得られるポリマーもしくはコポリマーの質、構造、又は性質についての幾分かの予知をするためには、モノマーもしくはモノマーの反応性の幾分かの知識を有することが望ましい。例えば、種々のモノハロアレーンモデル化合物の相対的なカップリング反応性をニッケルトリアリールホスフィン触媒を用いて決定するために単純な準定置手順(実施例29参照)を用いた。それから、このような実験結果を、対応するパラジハロアレーンモノマーもしくはコモノマーの相対反応性を評価するために用いた。一般に、最も高い分子量を得るためには、上記に記載の好ましい反応条件下で行われたときに、高い変換率が約4〜8時間以内に達成されるようにモノマーは選択されなければならないことを発見した。

例えば、2,5-ジクロロベンゾイルホルホルンの還元カップリングから対応するポリパラフェニレンを製造することが望ましいならば、

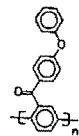
3-クロロベンゾイルホルホルン(違)及び2-クロロベンゾイルホルホルン(違)の相対反応性が考慮されるべきであり、ヘッド-トゥー-ヘッド及びテイル-トゥー-テイル配列が期待され、そして分子量が幾分制限されることが期待される。同様に、パラジクロロベンゼン及び2,5-ジクロロベンゾフェノンモノマーを含むコポリマーを製造したいならば、クロロベンゼン、2-クロロベンゾフェノン、及び3-クロロベンゾフェノンの相対反応性が考慮されるべきである(例えば、実施例29から、反応性が同様であり、そして速く、そのため、高分子量のランダムコポリマーが期待されるであろう。)。Y.H.Kimら、Polymer Reprints, 1988, 29, 310及びM.Rehahnら、Polymer, 1989, 30, 1060により報告されるように、ポリフェニレンを製造するアリール基カップリングは、パラジウム触媒されたハロアリールほう酸の重合によっても行われた。ポリパラフェニレンの生成に必要なパラ-ハロアリールほう酸モノマーは、低温でのブチリチウムによるパラジハロベンゼンのモノリチオ化、及び、続くトリメチルボレートクエンチ及び水性酸ワークアップにより製造される。これらの反応は炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で、芳香族及びエーテル性溶剤中で行われる。それ故、このタイプの反応は、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、ポリフルオロアルキル、アルコキシ、ポリフルオロアルコキシ等により置換されたポリパラフェニレンを製造するために適切である。

種々の重合又は縮合のための溶剤の選択は、反応タイプ及びモノマーに付いた可溶化有機基のタイプに幾分依存するであろう。遷移金属触媒とともにグリニャール試薬を用いたアリールモノマーの縮合のために、選択される溶剤はエーテルであり、そして最良の可溶化剤はエーテル、例えば、フェノキシフェニル及び長鎖アルキルである。アノード重合はアセトニトリル型溶剤中で行われ、そして

エーテル及び芳香族側基、例えば、フェニルエーテル及びベンジルは好ましい側基であろう。

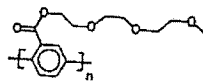
モノマー単位は公知であり、又は公知の出発物質から従来の化学反応により製造される。例えば、1,4-ジクロロベンゾフェノン誘導体は2,5-ジクロロ安息香酸から2,5-ジクロロベンゾイルクロリドを経て、次いで芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、ジフェニルエーテル等とのフリーデルクラフツ縮合により製造される。2位をアルコキシ基で置換したパラジハロベンゼンモノマーは、水酸化ナトリウム及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリドの存在下で、フェノールを対応する1-ハロアルキル、例えば、ベンジブロミドと反応させることにより、対応する2,5-ジハロフェノールから製造される。置換ジクロロベンゼンはアミン基のジアゾ化により安価な2,5-ジクロロアニリンからも製造されることができ、対応するp-ジクロロベンゼンジアゾニウム塩を生じる。ジアゾニウム塩は銅の塩の存在下で求核種により処理されて、所望の生成物を形成する。

有機溶剤中に可溶性であることに加えて、驚くべきことに、本発明のポリマーは、例えば、圧縮成形又は射出成形により熱加工されることができる。例えば、ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)、2の射出成形された試料は1ミリアンボンド/平方インチ(MSI)より大きい曲げ弾性を有する。



ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)、2

本発明のポリマーの幾つかは、易流動性液体を形成するように溶解するであろう。ポリ-1,4-(メトキシエトキシエトキシエトキシカルボニルフェニレン)、3 は、もし空気中で保護されれば、約250℃において易流動性液体である。300より低い分子量の側基を有する高分子量ポリパラフェニレンは圧縮成形されることができたことは全く予期されなかった。このようなポリマーが分解なしに溶解することは更に驚くべきことであった。



ポリマー3

越える固有粘度及び500,000を越えるGPC分子量でさえ、液晶溶液も、又は、サーモトロピック液晶相も形成しないことを予期せずに発見した。このことは、液晶が悪いウェルライン、低い横方向の機械特性、低い圧縮強度及びフィブリル形態をもたらすときには、成形操作に有利である。ポリマー1及び2は、対照的に、ほぼ等方成形されたパネルを提供し、結晶の証拠を示さず、そしてフィブリル構造を有しない。本発明のポリマーの低い結晶性は、成形、マトリックス樹脂、光学ポリマー及びブレンドングを含む多くの用途に有利である。

本発明のポリマーは可溶性であり、そして溶解するため、それらは種々の技術を用いて加工されうる。ポリマー溶液は湿潤紡糸により繊維に紡糸されることができ、ここで、ポリマー溶液はオリフィスを通して直接的に非溶剤中に押し出される。ポリマーは沈殿しながら連続繊維を形成し、そしてそれは、一連の操作で洗浄され、乾燥され、更に加工されうる。多段オリフィスを有する紡糸口金又はポリフィラメントヤーンを形成するために用いられうる。オリフィスは円形以外の形状を有しうる。本発明のポリマーは、また、乾燥ジェット湿潤紡糸されることができ、エアギャップは紡糸口金及び非溶剤の間に維持される。

繊維はゲル状態からも紡糸されうる。ゲルは、液体とは実質的に異なる粘弾性を有し、そして、ゲルからできた紡糸繊維又はキャストフィルムは、しばしば、単純な溶液から製造されたものと劇的に異なる物理特性を有する製品を提供する。ゲルから紡糸された繊維は高度の分子配向を有することができ、結果的に、より強く剛性の繊維になるであろう。

繊維はメルトから直接的に紡糸されることができ、この方法は、それがいかなる溶剤も必要でないで、環境的に最も清浄である。

可溶性に加え、側基は可塑性をも付与する。即ち、側基は熱加工に適切な範囲にT_g及び熔融粘度を低下させる。側基を有しないポリパラフェニレンは本質的に不融性である。それは高温及び高压で熔結されうるが、それは従来の技術で射出もしくは圧縮成形され、又は熱加工されることができない。同様に、他の公知の硬質棒状ポリマー、例えば、ポリ(ベンゾビスチアゾール)及び硬質棒状ポリキノリンは熱成形できない。本発明のポリマーは熱成形性である。長い非常に軟質の側基を有する硬質棒状ポリフェニレンは溶解するであろう。例えば、3のトリエチレングリコール側基は低いT_g及びT_mを付与する。更に短い側基は可溶性を付与する。ポリマー1は分子量105の側基を有し、そして例外的な柔軟性を有しない。ポリマー1及び2は圧縮成形されうることが予期されなかった。驚くべきことに、更に比較的高分子量のI ([η]>6, Mw>500,000、ポリスチレン標準に対するGPCによる)は半透明から透明なパネルに成形される。

本発明のポリマーは非常に高い引張弾性率を有する。等方性キャストフィルム及び圧縮成形された試料は1ミليونポンド/平方インチ(MPSI)〜3MPSIの範囲で弾性率を提供した。同一のポリマーでは、弾性率は、分子量が増加するとともに増加する。高弾性率はこれらのポリマーの硬質棒状の性質の明らかな指標である。ポリフェニレンの引張弾性率は報告されていないが、恐らく、公知のポリフェニレンは試験されるために充分に軟質のフィルムを提供するには低すぎる分子量を有するからであろう。

硬質棒状ポリマーは、それらの分子量及び、そのため分子量が臨界値を越えて増加するならば、液晶溶液を形成することがよく知られる。多くの硬質棒状ポリマーは、それらが溶解するときに、液晶相を形成することが知られる。ポリマー1、2及び3は、7を

ポリマーは加熱され、そしてオリフィスを通して押し出される。膨張流れの結果としてオリフィスで配向が起こりうる。マルチフィラメントヤーンはメルトからも紡糸されうる。

あらゆる方法により紡糸された繊維は物理及び化学特性に影響を与えるように更に処理されうる。更なる延伸、加熱、撹り等は機械特性を向上させるために用いられうる。表面酸化、還元、サイジング、コーティング、エッチング等のような化学処理は、接着剤、マトリックス樹脂、染料等との相互作用のような化学特性を変更するために、また、外観、引張強度、曲げ強度、光、熱及び湿分に対する耐性等のような物理特性を変更するために用いられうる。図1を参照して、本発明の実施により提供された硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーを含む、複数のモノフィラメント12を含むマルチフィラメント繊維10の単体式図が示される。

本発明のポリマーはフィルムにも加工されうる。繊維に関するように、多くの異なる方法はフィルム製造のために用いられうる。本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは可溶性及び可融性の両方であり、全ての従来のフィルム形成技術が適用されうる。フィルムは溶液から基材上にキャストされることができ、そして溶剤は非溶剤中への出現又は、必要に応じて真空もしくは不活性雰囲気下の炉乾燥のいずれかにより除去されうる。連続又はバッチ法のいずれかが用いられうる。フィルムは、また、スプリットを通してメルトから押し出しされうる。フィルムはインフレーション法によっても形成されうる。フィルムは、また、延伸及び/又は熱処理によっても更に加工されうる。二層材、積層材、多孔質フィルム、テクスチャードフィルム等のような特殊フィルムは当業界に知られる技術により製造されうる。

フィルムは、繊維のように、延伸により配向されうる。1方向に

沿っての延伸は一軸配向になるであろう。2 方向に沿っての延伸は2 軸配向を提供するであろう。延伸はガラス転移温度付近での加熱により補助される。延伸は可塑性によっても補助される。延伸及び熱処理の交互のサイクルの適用のように、より複雑な加工は本発明のポリマーに用いられる。

図2を参照して、本発明の実施により製造された硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーから形成された自立フィルム22のロール20は示される。

本発明のポリマーは、混合ガス、液体及び固体の分離に有用な膜を製造するためにも用いられる。膜は、例えば、溶剤キャストニングによる非対称膜のように、通常の方法により製造される。フィルターは、上記に記載のように製造された繊維を織ることにより、又は非溶剤でのポリマー溶液の沈殿により製造されたチョップドファイバー又は繊維材料から不織布マットを形成することにより製造される。

図3を参照して、本発明の実施により提供された硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーを含む半透過膜30の側面断面図は示される。キャストニングの結果として、上部表面32は非常に小さな孔を有し、下部表面34より密であり、それは、より低い孔を有する。膜の非対称構造は、より高い選択性及びより速い流速を提供する。

コーティングはあらゆる確立された技術により形成されることができ、制限する訳ではないが、それらは溶液塗布、溶液の噴霧塗布、スピンコーティング、ラテックスの塗布、粉末塗布、予備形成されたフィルムのラミネート化、溶液沈殿の噴霧塗布及びメルトの塗布を含む。

本発明のポリマーから製品を形成するために、種々の成形技術が用いられる。粉末、ペレット、ビーズ、フレーク、再粉砕物質並

びに他の形の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリフェニレンは、予備混合され、又は別々にフィードされた液体又は他の添加剤とともに、又はそれなしで成形される。硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリフェニレンは圧縮成形されることができ、必要な温度及び圧力は存在する特定の側面に依存する。正確な条件は、小さな試料の試行錯誤の成形により決定される。上限度は、熱重量分析のような熱分析から評価されることができ、下限度は、例えば、動的機械熱分析(DMTA)により測定されたT_gから評価される。特定の側面に適切な幾つかの条件を下記の実施例に提供する。

本発明により提供されたポリマーの幾つかは、また、射出成形されることもできる。特定のポリマーが射出成形されるかどうかを決定するために、剪断下でメルトの粘度を測定することが必要であり、通常、キャピラリーメルトフローレオメーターを用いる。通常、 10^{-4} sec⁻¹より大きい剪断速度で10,000ポアズより低い溶融粘度を有するポリマーは射出成形される。射出成形に適切なために、ポリマーは、また、成形操作の間に成形温度で液体のままではなければならない(即ち、ゲル化又は凝固しない)。成形加工からの再凝固が用いられるように、ポリマーが劣化なしに数回、再溶融しうらば望ましいであろう。これらの要求に見合う硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーの特定の例を下記に提供する。しかし、射出成形は示された特定の側面に限定されることがなく、本発明のあらゆるポリマーの射出成形の利用性は当業者によって容易に決定される。

図4を参照して、本発明の実施により提供された硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーから成形されたレードーム42の模式図は示される。レードーム42は航空機の翼構造44に取り付けられて示される。レードームは、本質的に、構造的に自立のレーダー透明カバ

ーである。

フィルム及び繊維に加えて、他の形の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリフェニレンは押出しにより製造される。制限しない例は、山形材、溝形材、六角材、中空材、I-ビーム材、連結片、長方形管、ロッド、シート、正方形材、正方形管、T-セクション、管、又は特定の用途に必要な他の形を含む。引抜成形は押出しに関連し、ここで、繊維強化剤は押出しされたポリマーに連続的に加えられる。本発明のポリマーは繊維、例えば、炭素繊維又はガラス繊維とともに引抜きされた熱可塑性プラスチックマトリックスとして用いられる。別には、本発明のポリマーは、より低い加工温度の熱可塑性プラスチックの引抜成形用の繊維として用いられる。第一の場合、例外的な弾性率及び圧縮強度を有する複合材になるであろう。第二の場合、中位の弾性率及び強度を有する、より低コストの熱可塑性プラスチックは、硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレン繊維の混入により高い弾性率及び強度を有する複合材を形成するであろう。このような複合材は、強化繊維自体が熱可塑性であり、そして繊維のT_gより高い温度での更なる加工は繊維がマトリックスと物理的及び/又は化学的に混合しながら新規の構造になるであろうという点でユニークである。

上記に言及した多くの形の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリパラフェニレン、即ち、繊維、フィルム、シート、ロッド等は他の材料と更に加工され、又は混合されて、より高い価値の製品を生じることができる。シート材料は切断され、スタンピングされ、融着され、又は熱成形される。例えば、プリント配線基板は加工によりシート又は厚いフィルムから製造されることができ、ここで、銅が片面又は両面に付着され、標準写真平版によりパターン化され、エッチングされ、その後、孔開けされ、そして数枚のこのようなシ

ートは積層されて最終のボードが形成される。このようなボードは、それらがいかなる繊維強化材をも含まないという点で新しい。このような強化材は、本ポリマーの非常に高い弾性率のために必要ない。このようなボードはラップトップコンピュータのような制限された体積空間に良好に適合するように、熱及び圧力を加えることにより非平面に曲げられるという点でもユニークである。シート及びフィルムも、ハウジング、キャビネット、コンテナ、カバー、シャシ、プレート、フェンダー、フード等のあらゆる種類に熱成形される。

図5を参照して、4層配線板50の単様式側面断面図は示される。このボードは硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマー誘電体52を含む。銅線54は誘電体52中に埋め込まれ、2つの内部回路平面を形成する。ボード表面上の銅線56は2つの外部回路平面を形成する。バイアス58は異なる導線を連結するために用いられる。バイアス58は内部平面のうちの片方の導線に2つの外部平面の導線を連結する。誘電体52は純粋な硬質棒状ポリマー、セグメント化硬質棒状ポリマー、ブレンド、積層材、又は繊維含有複合材でありうる。

図6を参照して、本発明の実施により提供される硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーを含むチョップドファイバー62からなる不織布マットは示される。このような不織布マットはフィルター等として用いられる。

図7を参照して、本発明の実施により提供される硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーを含むフォーム70のブロックは示される。

硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリフェニレンはマルチチップモジュールの誘電体をも形成しうる。マルチチップモジュール(MCM)はプリント配線基板と同様であるが、但し、集積回路はブライアーパッケージングなしに直接的にMCM上に取り付けられる。集

導回路は、より密にされることができ、他の利点の中でとりわけ、全体のシステム体積を節約し、伝搬遅延を減じ、そして最大操作周波数を増加する。マルチチップモジュールの基本的構造を図8に示す。誘電体及び電流輸送導線の相互の層が存在する。電気及び物理的に結合する集積回路の手段、並びに、2番目に最も高いレベルのパッケージングの相互結合は提供される。このようなMCM構造は多くの幅広い方法により製造されうる。本発明の硬質棒状及び硬質棒状ポリフェニレンは溶解し、且つ、一般的な溶剤中に溶解するので、MCM製造に現在用いられているいかなる方法も適用されうる。

図8を参照して、本発明の実施により提供される、MCMの半導体断面図は示される。MCMは、通常（必ずしも必要ではないが）、集積回路製造に用いられるのと同様の写真平板技術を用いて製造されうる。制限しない例として、MCMは硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリフェニレンの層82を、表面上に複数の低抵抗86を有するシリコン基材84上にスピニングし、それにより誘電体層を形成することにより製造されうる。ポリフェニレン層は必要ならば、更に熱的又は化学的に硬化しうる。図の層88はポリフェニレン層上に付着され、そして、フォトリソスト層（示されていない）が付着され、露光され、現像され、そしてレジスト中の現像されたパターンを通して下層の層がエッチングされる。硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレンの第二の層はスピニングされ、そして硬化される。下層の層へのパイアは、例えば、レーザードリルにより切断される。図92及び誘電体94の更なる層は加えられ、そしてパターン化される。完成されたMCMは回路の複雑さにより6層以上の相互の層を有しうる。MCMの誘電体はフィルムの積層、スプレーコーティング又は当業界に知られる他の方法によっても製造されうる。硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレン層

自体が感光性であることができ、加工の更なる方法を可能にする。硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレンの感光性は側基並びに触媒及び増感剤の添加によるであろう。

本発明のポリマーは上記のいずれか又は他の方法による加工の前に、種々の他のポリマー、添加剤、充填剤等、総括的に呼ばれる添加剤と混合されることもできる。例えば、本発明のポリマーは、特定の量の、より軟質のポリマーとブレンドされてブレンドの硬断点伸び率を向上させる。このように、このようなブレンドから形成された最終製品、例えば、フィルム、シート、ロッド、又は複雑な製品は比較的、より強靱である。最終製品を強靱にするためにゴムは加えられうる。熔融粘度を向上させるように液体ポリマーは加えられうる。多くの他の組み合わせは当業者に明らかであろう。各添加剤の特定の量は用途によるであろうが、なしに純粋な硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレンから多量にわたるであろう。添加剤の量が硬質棒状ポリフェニレンの量よりかなり多くなると、硬質棒状ポリフェニレン自体が添加剤と考えられるであろう。

本発明の硬質棒状及びセグメント化硬質棒状成分を含むポリマーは構造用途にも用いられうる。それらの固有の靱性のために、硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーにより製造された部品は繊維含有複合材に近い、又は等しい機械特性を有するであろう。繊維が構造的理由のために必要な多くの用途において、それらは他の望ましくない影響をもたらす。例えば、航空機レーダーのレードームは、通常、ガラス繊維強化複合材から作られるが、ガラス繊維はシグナルロス及びレーダー性能の劣化をもたらす。硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーを含む、繊維を含まないレードームは複合材レードームのレーダー性能を向上させるであろう。繊維を含まないレードームは、また、複合材レードームよりも製造するの

容易であろう。本発明の硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーを含む繊維を含まないレードームは射出もしくは圧縮成形され、又はシートからスタンピングされ、又は原料から機械加工されうる。

硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーは繊維含有複合材においてマトリックス樹脂として活用するために用いられることもできる。当業界に知られるように、複合材の圧縮強度はマトリックス樹脂の弾性率に依存する。図9a及び図9bを参照して、複合材表面の平面に強化繊維102及び104を含む複合材100は示される。繊維102は繊維104に垂直方向に走っている。高弾性の樹脂は複合材に高圧縮強度を付与するであろう。本発明のポリマーは確立された技術のいずれか、例えば、繊維トロー、ヤーン及び布帛を溶解又は粉末含漬（プレブレグ化）させること、次いで、型により所望の形状にプレブレグをレイアップすること、そして熱又は圧力を加えることにより複合材を固結化させること、により複合材を形成するために用いられうる。成型剤、酸化防止剤、硬化剤、粒質物、強化剤、UV吸収剤等を含む当業界に知られる添加剤は用いられうる。

硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレンとともに用いられうる添加剤の制限しない例は、定着剤、酸化防止剤、カーボンブラック、炭素繊維、相溶剤、硬化剤、染料、懸濁剤、ガラス繊維、顔料、金属粒子、離型剤、顔料、可塑剤、ゴム、シリカ、懸濁剤、強化剤、UV吸収剤等である。

本発明の硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリマーは他のポリマー及び組成物の性質を更なるための添加剤として用いられうる。比較的少量の本発明のポリマーは軟質ポリマーの機械特性を実質的に向上させる。ポリスチレンとポリフェニレンオキシドのブレンドへの約5%のポリマー1の添加は引張弾性率を約50%増加させる。本発明のポリフェニレンは他のあらゆるポリマーに加えられる。靱

性特性の向上の度合いは、添加のポリフェニレンなしでの他のポリマーの性質、使用されるポリフェニレンの量、ポリフェニレンが他のポリマー中で可溶性である度合い、及び添加剤又は相溶剤の量及びタイプに依存するであろう。

一般に、異なるタイプのポリマーは混合しない。この原則には多くの例外があり、そして多くの完全に混和性のポリマーのペアは知られる。殆どのこれらの混和性ポリマーでは、特定の相互作用は例えば、水素結合、又はイオン相互作用のような負の混合熱をもたらす。混和性でないポリマーのペアは、しばしば、第三のポリマー、通常、ブレンドされようとするポリマーと同様のセグメントを有する低分子量コポリマーの添加により混和性にされうる。これら及び他のタイプの相溶剤の使用は当業界に知られる。これらの技術は本発明の硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレンに適用され、添加剤としてのそれらの利用性を向上させる。このように、硬質棒状ポリフェニレンと強く相互作用するセグメント及び第二のポリマーと強く相互作用するセグメントを有するコポリマーはこの2種のポリマーの相溶剤として作用するであろう。より小さい分子、例えば、NMP、トリフェニルホスフェート及びジフェニルエーテルも本発明のポリフェニレンを溶解させることにより相溶性を補助するであろう。硬質棒状又はセグメント化硬質棒状ポリフェニレン上の特定の側基はブレンドするその能力に影響を与えるであろうことも当業者に明らかであろう。一般に、混合しなければならないポリマーと側基の間に負の混合熱があるように側基は選択されるべきである。完全な混和性が必ずしも必要でないことも明らかであるべきである。ブレンドは、しばしば分子レベルでなく、微視的レベルになる。このようなブレンドは純粋なポリマーと異なる性質を有し、そしてしばしば望ましい。巨視的な相を有するブレンドで

え利用性を有することができ、そして複合材の別の形と考えられる。

硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリフェニレンは難燃剤、難燃剤、強化剤の添加剤として、又は耐クリープ性、熱膨張係数、粘度、弾性率、引張強度、硬度、耐腐蝕性、ガス透過性及び耐摩耗性を制御し、又は向上させるために特に有用である。

一般手順

1. 2,5-ジクロロベンゾイル含有化合物

種々の2,5-ジクロロベンゾイル含有化合物(例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノン及び2,5-ジクロロベンズアミド)は2,5-ジクロロベンゾイルクロリドから容易に製造される。純粋な2,5-ジクロロベンゾイルクロリドは、トルエン溶液において市販の2,5-ジクロロ安息香酸と等当量のチオニルクロリドとの反応から得られる混合物の真空蒸留により得られる。2,5-ジクロロベンゾフェノン(例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-4'-メチルベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-4'-メトキシベンゾフェノン、及び2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン)は、触媒として塩化アルミニウム2〜3モル当量を用いて、0〜5℃において2,5-ジクロロベンゾイルクロリドによる過剰のベンゼンもしくは塩化ベンゼン(例えば、それぞれ、トルエン、アニソール、又はジフェニルエーテル)のフリーデルクラフツベンゾイル化により製造される。水でのクエンチング時に得られた固体生成物はトルエン/ヘキサンからの再結晶により精製される。2,5-ジクロロベンゾイルモルホリン及び2,5-ジクロロベンゾイルピペリジンは、トルエン中、2,5-ジクロロベンゾイルクロリドと、モルホリン又はピペリジンのいずれかの反応によりそれぞれ製造され、発生する塩化水素をトラップするためにピリジンが加えられる。ピリジニウム塩及びあらゆる過剰のアミ

ンを洗浄した後、生成物はトルエン溶液から結晶化される。

2. 活性亜鉛粉末

活性亜鉛粉末は、ジエチルエーテル(無水)中、1モルの塩化水素で市販の325メッシュ亜鉛ダストを2〜回洗浄し、約100〜120℃で数時間、真空又は不活性雰囲気中で乾燥した後に行われる。得られた粉末は袋に掛けられ(例えば、150メッシュシーブは満足できそうである)、時々形成される、より大きなクランプを除去して、高活性を確保する。この物質は即座に用いられるか、又は、酸素及び湿分のない不活性雰囲気中で貯蔵されるべきである。

次の特定の実施例は本発明の例示であるが、いかなる方法でもそれを制限すると解釈されるべきでない。

実施例1

ポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)

無水ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)クロリド(34.7g, 53ミリモル)、トリフェニルホスフィン(166.6g, 741ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(34.6g, 231ミリモル)及び325メッシュ活性亜鉛粉末(181.8g, 2.8ミリモル)を不活性雰囲気中でボトル中で重量計量し、そして、1.6リットルの無水N-メチルピロリジノン(NMP)を含む炉乾燥した12リットルフラスコに、濃い窒素の向流に向かって加えられた。この混合物を約15分間攪拌し、淡紫色になった。その後、固体2,5-ジクロロベンゾフェノン及び別の0.8リットルの無水NMPをフラスコに加えた。最初の若干の吸熱(モノマー溶解による)の後、激しく攪拌された反応混合物の温度は30分にわたり約60℃に加熱され、そして、そこで(60〜65℃)に冷却浴の使用により保持した。更なる10〜15分間の攪拌の後、反応混合物の粘度は急激に増加し、そして攪拌を停止した。65℃でこの混合物を数日間加熱した後、得られた粘性溶液をエタノール中に1モ

ルの塩酸10L中に注ぎ、過剰の亜鉛金属を溶解させ、そしてマクロモノマーを沈殿させた。この懸濁液を濾過して、そして沈殿物をアセトンで咀嚼し、乾燥して238g(85%収率)の微細な薄黄色の粉末を提供した。

試料は、40℃でNMP中、0.05モルリチウムブロミド中で7.2dL/gの固有粘度を有することが分かった。GPC分析は狭い多分散ポリスチレン標準と比較して550,000〜600,000の重量平均分子重量を示した。

実施例2

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)

2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン

3ネックフランチヘッド、機械攪拌機、窒素インレット及びHClスクラバクターに連結したアウトレットを装備した22Lの開口丸底フラスコに2,5-ジクロロ安息香酸(450g, 21.5モル)及びフェニルエーテル(548g, 32.3モル)を加えた。氷中で攪拌しながら溶液を5℃に冷却し、そして塩化アルミニウム(370g, 27.8モル)をゆっくりと加えた。約300gの塩化アルミニウムが加えられた後、溶液は激しく泡立った。残りを約10分間にわたって注意深く加えた。時折、フォーミングを抑制するために攪拌を中止した。添加後の反応混合物の温度は約35℃であった。その後、反応混合物を約30分間攪拌し、約20ガロンの氷水中に注いだ。大きな赤がかった塊を約12Lのメチレンクロリドを加えることにより溶解し、そして攪拌した。有機層を分離し、水性層を少量のメチレンクロリドで抽出した。メチレンクロリドを混合有機層から蒸留により除去した後に、残留物をシクロヘキサン(2x10L)から二回再結晶化し、冷却されたヘキサンで洗浄し、空気乾燥し、そしてその後、真空乾燥して5387gのモノマー(73%)を提供した。残りの生成物の後での回収のために、母液を保

存した。

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)

フランチヘッド、空気駆動攪拌機、熱電対を有するサーモウェル及び窒素パージラインを装備した12Lの開口丸底フラスコに、窒素下で、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)クロリド(58.2g, 88.9ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(54.7g, 365ミリモル)、325メッシュ活性亜鉛ダスト(239.5g, 3663ミリモル)、トリフェニルホスフィン(279.3g, 1065ミリモル)及び無水N-メチルピロリジノン(NMP)(3400ml)を加えた。この溶液を攪拌し、そしてホットエアガンで40℃に加熱した。モノマー-2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン(835g, 2725ミリモル)を加えた。85℃の温度より低く制御するために氷水浴を用いたとき、温度が36.3℃に低下し、そして、その後約65℃に上昇した。約15分後、混合物は粘性になった。17分後、溶液は非常に粘性になり、そして攪拌を止めた。反応混合物を室温にさせ、そして一晩放置した。翌朝、反応混合物をアセトン浴中に凝集させ、ブレンダー中で粉砕した。その後、この粗ポリマーをエタノール中の1モル塩酸中で数日間、攪拌し、過剰の亜鉛金属を除去した。このポリマーを濾過により回収し、水及びアセトンで洗浄し、16Lのメチレンクロリド中に溶解させた。この溶液をセライトの補助で10μmのポリプロピレン膜を通して濾過し、同様のアセトン中で凝集させ、濾過し、アセトンで3日間抽出し、そして乾燥して700gの薄黄色ポリマー(94%)を提供した。GPC分析はポリスチレン標準と比較して、1.97の多分散を有する653,000の重量平均分子重量を示した。

実施例3

ポリ-1,4-(2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシカルボニル)フェニレン

2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル 2,5-ジクロロベンゾエート(トリエチレングリコール 2,5-ジクロロベンゾエート) Dean-Stark 水分離装置、磁気攪拌機及び凝縮器を装備した丸底フラスコに、2,5-ジクロロ安息香酸(20g, 0.11モル)、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(30ml, 0.17モル)、濃硫酸(0.4ml)及びベンゼン(100ml)を加えた。この混合物を3日間還流して約1.8mlの水を回収した。この溶液を室温に冷却し、そして溶剤をロータリーエバポレーターで除去した。残留物をエーテルで希釈し、希硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、ブラインで洗浄し、そして硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤除去後に得られた液体を、溶剤としてメチレンクロリドを用いて約5gの塩基性アルミナを通して濾過することにより精製した。溶剤の蒸留後、留分を真空下で操作しながら一晩乾燥し、30.8gの純粋なエステル(88%)を提供した。ポリ-1,4-(2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシカルボニル)フェニレン

NMP(7.5ml)を含む100ml 丸底フラスコ中にグローブボックス中の無水ニッケル(II)クロリド(30mg, 0.23ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(125mg, 0.83ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.5g, 1.91ミリモル)、活性亜鉛ダスト(0.65g, 10.16ミリモル)を計量して加えた。この混合物を50℃で40分間、磁気攪拌機により攪拌し、深赤色溶液になった。モノメチル化されたトリエチレングリコール2,5-ジクロロベンゾエート(2.8g, 7.95ミリモル)をニート液体としてシリンジで加えた。この混合物を3日間、この温度で攪拌し、粘性溶液となった。エタノール(100ml)を加えた。攪拌の後に懸濁液を得た。36%塩酸10mlを加えたときに、それは透明で殆ど無色の溶液になった。その後、溶液を薄い水酸化ナトリウム水溶液で中和した。ゲル状ポリマーを含む得られた懸濁液をメチレンクロリ

ドにより抽出した。有機層を濾過し、そして濃縮した。ポリマーはエタノールにより沈殿され、遠心分離により分離され、そして真空下で乾燥された。白色でガム状の固体が得られた(1.48g, 67%)。ポリスチレン標準と比較した、重量平均分子量はGPC分析により116,000であった。

実施例4

ポリ-1,4-(3'-メチルベンゾイルフェニレン)

2,5-ジクロロ-3'-メチルベンゾフェノン

m-トルオイルクロリド(22g, 0.17モル)及び1,4-ジクロロベンゼン(120g, 0.882モル)の混合物をフラスコ中で100℃に加熱した。塩化アルミニウム(60g, 0.45モル)を一回で加えた。塩化水素が溶液から発生しはじめた。この混合物を170℃に30分間で加熱し、そして、この温度で3時間攪拌した。得られた褐色の溶液を約80℃に冷却し、そして氷上に注いだ。エーテル(50ml)を加えた。有機層を分離し、そしてエーテルの除去後に真空下で蒸留した。蒸留からの残留物をヘキサンから2回再結晶させ、20gの白色結晶(53%)を提供した。

ポリ-1,4-(3'-メチルベンゾイル)フェニレン

無水ニッケル(II)クロリド(60mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性亜鉛ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で計量して、NMP(8ml)を含む100ml 丸底フラスコに加えた。この混合物を50℃で30分間、磁気攪拌機により攪拌し、深赤色溶液になった。2,5-ジクロロ-3'-メチルベンゾフェノン(2.6g, 985ミリモル)のNMP(7ml)中の溶液を加えた。40分間攪拌した後、粘性溶液を得た。この混合物を更に10時間、この温度に保持し、その後、更に3日間、65℃に保持した。反応混合物にエタノールを加えた。固体をブレンダー中に移し、小さな片に粉砕し、そしてエタノール中の1モル塩酸50mlとともに攪拌した。白味がかった固体を濾過し、そしてアセトンとともに一晩攪拌した。濾過及び真空乾燥により1.62gの白味がかった粉末(85%)を得た。ポリスチレン標準と比較した、重量平均分子量はGPC分析により139,000であった。

実施例5

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)の熔融押出

実施例2により提供されたポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)は真空炉中で170℃で恒量まで乾燥された。乾燥ポリマーを二軸スクリー押出機のホッパーに入れ、インレット及びバレル温度は270℃にセットされている。

第一の押出し操作において、押出機は50cmx2mmスリットを有する加熱されたダイを装備している。押出しされたシートは空冷され、そして50cm長さに切断される。シート原料はスチール金型の造形された熱腔の間で、250℃及び500psiで圧縮されて熱成形される。

第二の押出し操作において、押出機は10cmx0.2mmスリットを有する加熱されたダイを装備している。押出しされたフィルムは加熱ローラーのトレーンを通過し、そして、突然、2個のローラーの間で異なる速度に加速され、フィルムを約500%に延伸する。輻射熱によりフィルムの温度をそのT_g(約160℃)より高い温度に保つために異なる熱は加えられる。延伸されたフィルムは熱処理され、そして、異なるローラートレーン上で冷却され、そして連続ロールとして回収される。

第三の押出し操作において、押出機は出口で各200ミクロン直径の500個の紡糸口金を有するダイを装備している。ポリマーはダイを通して押出しされ、そして、マルチフィラメントは空冷され、そして巻き取りポビンに回収される。

第四の押出し操作において、押出機は出口で各400ミクロン直径の200個の紡糸口金を有するダイを装備している。押出しされたフィラメントは高速で出口から引張られ、約12の延伸比になる。配向した繊維は、巻き取りポビンにより回収される。

第五の押出し操作において、押出機は、1/16インチの壁厚を有

する1/2 インチ管の押出しに適切なダイを装備している。この管は4 フィート長さに切断される。

実施例6

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)の山形材の製造

実施例2により提供されたポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン) 200g、ポリスチレン1000g、及びトリフェニルホスフェート100gのブレンドを1 軸スクルー押出機のホッパー中に充填する。ブレンドは、1 インチx1インチx3/16 インチのL 形スリットを有するダイを通して押出しされて山形材を提供する。

実施例7

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)の繊維の製造

実施例2で提供されたポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)50gを、NMP25mlとメチレンクロリド425mlの混合物中に48時間攪拌することにより溶解する。この粘性溶液を0.2mm オリフィスを通して輸送する。

第一の操作において、オリフィスは95% エタノールを含む1 メートルトラフの片側末端で浸されている。溶液はエタノール中に注入されるときに凝固する。凝固したポリマーはオリフィスと反対の末端でトラフを通して手動で引き取り、ここで、それはローラーを通して引られ、そして引取スプールにつながっている。引取スプールの速度は繊維に一定の引張応力を提供するように調節される。

第二の操作において、オリフィスは95% エタノールを含む1 メートルトラフの片側末端から1cm の維持されている。微細ジェットが下に向かうように溶液をオリフィスを通して押出す。溶液はエタノール上につかたときに凝固する。凝固している繊維は反対末端にトラフを横切って、ローラーの周りにフィードされ、そこで、それは一定の引張応力の引取ロール上に回収される。

する。粉末チャンバーを離れるときに、コートされた炭素繊維は150 °Cの炉を通過してポリマー粉末を固着させる。得られたブレブラグは、加熱及び圧力下での更なる成形及び加工により複合材を形成するために用いられる。

実施例11

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)のブリブレグによる複合材製造

実施例10のブレブラグを円筒形ツール上に巻く。熱及び圧力はブレブラグターが円筒表面に接触するとき適用され、それによりポリマー粉末は団結化する。円筒は完全に6 層のブレブラグにより巻かれる。この操作の間に、新しい層は熱及び圧力の局所適用により下層に結合する。このオンライン団結化はオートクレープの使用なしに大きな部品が製造されることを可能にする。

実施例12

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)繊維による混合フィラメント巻き

実施例5の第四の押出し操作の繊維ターを500 フィラメントの炭素繊維を混合し、ポピン上に巻く。得られたターはノーズコーンをフィラメント巻きするために用いられる。ノーズコーン及びツールを200 °Cの炉に1 時間入れ、ポリマーフィラメントを団結化する。

実施例13

経質棒状ポリフェニレン繊維の引張成形

実施例5の第四の押出し操作の繊維ターをトリエーテルエーテルケトンメルトを通して連続的に引き、そしてダイを通して同時押出ししリブ付きパネルを形成する。

実施例14

ポリカーボネート/ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)ブレンドの吹込成形

実施例8

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)によるシリコンウェハーのコーティング

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)50gを、NMP25mlとメチレンクロリド425mlの混合物中に48時間攪拌することにより溶解する。4'シリコンウェハーはポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)の薄層で、300rpmで15秒間、次いで1500rpmで60秒間、溶液をスピコートすることによりコートされる。コートされたウェハーを100 °Cの真空炉内で6 時間、更に乾燥する。

実施例9

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)によるメルトスプレーコーティング

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)50gとポリスチレン400gのブレンドをスプレーガンの加熱されたリザーバー中に充填する。溶解ブレンドを圧縮空気によりガンノズルを通して押し出し、粗い噴霧を形成させる。金属部分がポリマーにより均質に覆われるように噴霧は向けられる。コートされた部品はポリマーコーティングを平滑化させるために炉内で更に加熱される。

実施例10

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)の粉末ブリブレグ

実施例2により提供されたポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン) 約10ミクロンの平均粒子サイズを有する粉末として製造する。この粉末を粉末を攪拌する手段を有する防止チャンバーの底に入れた。炭素繊維ターをチャンバーを通して引き取り、その時、攪拌された粉末はダストクラウドを形成し、それが炭素繊維に付着

ン)ブレンドの吹込成形

90:10 のポリカーボネートと実施例2により提供されたポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)のブレンドは射出吹込成形機中で用いて1 リットルボトルを製造する。加工において、バリソンは射出成形操作により形成され、そのバリソンは金型に移動され、そして金型を満たすように膨張される。冷却後、仕上がりボトルは金型から取り出される。

実施例15

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)

無水ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)クロリド亜鉛粉末(420g, 6.42 モル) 不活性雰囲気下でボトル中で重量計量し、そして4 リットルの無水NMP を含む炉乾燥した22リットルフラスコ中に、濃い窒素の向流で加えた。この混合物を約15分間攪拌し、深赤色になった。その後、固体2.5-ジクロロ-フェノキシベンゾフェノン及び別の2 リットルの無水NMP をフラスコに加えた。初期の若干の吸熱(モノマー溶解のため)の後、激しく攪拌された反応混合物の温度を約85°Cに15~20分間にわたって加熱し、そして冷却浴の使用によりそこに保持した。更なる10~15分間の攪拌後、反応混合物の粘度は激しく増加し、そして攪拌を停止した。反応混合物の一晚にわたる室温への冷却の後、得られた粘性溶液はエタノール中1 モル塩酸25L 中で凝固し、過剰の亜鉛金属を溶解させ、そして、ポリマーを沈殿させた。この懸濁液を濾過し、そして沈殿物をエタノールで、その後アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥した。

高純度を達成するために、粗ポリマーを約35リットルのNMP に溶解し、1.2 ミクロン(公称)のポリプロピレン繊維フィルターを通して圧力濾過し、約70リットルのアセトン中に凝固させ、アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥して1.186g(91%収率)の微細な薄黄

色の粉末を得た。

この試料は40℃でNMP中の0.05モルのリチウムブロミドで5.0dL/gの固有粘度を有することが判明した。GPC分析は狭い多分散のポリスチレン標準と比較して450,000～500,000の重量平均分子量を示した。

実施例16

コポリマー {1,4-(ベンゾイルフェニレン)}- [1,3-フェニレン]

無水ビス(トリフェニルホスフィン) ニッケル(II)クロリド (10g, 15ミリモル)、トリフェニルホスフィン(50g, 0.19モル)、ヨウ化ナトリウム(12g, 80ミリモル)及び325メッシュ活性亜鉛粉末(60g, 0.92モル)を不活性雰囲気でボトル中に重量計量して、800mlの無水NMPを含む2リットルフラスコ中に強い空素流を加えた。この混合物15分間攪拌し、深赤色溶液になった。その後、2,5-ジクロロベンゾフェノン(127g, 0.51モル)と1,3-ジクロロベンゼン(11ml, 96ミリモル)の混合物をフラスコに加えた。初期の若干の吸熱(モノマー溶解のため)の後、激しく攪拌された反応混合物の温度を約80～85℃に30分間にわたって加熱した。異なる10～15分間の攪拌後、反応混合物の粘度は激しく増加し、そして攪拌を停止した。反応混合物の一晚にわたる室温への冷却の後、得られた粘性溶液をエタノール中1モル塩酸25L中に注ぎ、過剰の亜鉛金属を溶解させ、そして、ポリマーを沈殿させた。この懸濁液を濾過し、そして沈殿物をエタノールで、その後アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥して粗ポリマー93g(94%収率)を提供した。

高純度を達成するために、粗ポリマーを約600ミリリットルのメチレンクロリドに溶解し、1.2ミクロン(公称)のポリプロピレン塩化フィルターを通して圧力濾過し、約2Lのアセトン中で凝固させ、アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥して92g(93%収率)の微細

な白色の粉末を提供した。

この試料は40℃でNMP中の0.05モルのリチウムブロミドで1.75dL/gの固有粘度を有することが判明した。GPC分析は狭い多分散のポリスチレン標準と比較して150,000～200,000の重量平均分子量を示した。DSC分析は167℃のガラス転移温度を示した。

実施例17

コポリマー {1,4-(ベンゾイルフェニレン)}- [1,4-フェニレン]

ミリモル)、酸化ナトリウム(2.0g, 34.2ミリモル)、325メッシュ活性亜鉛粉末(19.5g, 298モル)及び無水NMP250mlを炉乾燥した1リットルフラスコ中に不活性雰囲気重量計量した。この混合物15分間攪拌し、深赤色溶液になった。その後、2,5-ジクロロベンゾフェノン(45g, 179ミリモル)と1,4-ジクロロベンゼン(2.95g, 20ミリモル)の混合物をフラスコに加えた。激しく攪拌された反応混合物の温度を約60～70℃に、混合物が粘性になるまで(約30分間)保持した。反応混合物の一晚にわたる室温への冷却の後、得られた粘性溶液をエタノール中1モル塩酸1.2L中に注ぎ、過剰の亜鉛金属を溶解させ、そして、ポリマーを沈殿させた。この懸濁液を濾過し、沈殿物をアセトンで洗浄し、そして乾燥して粗樹脂を提供した。

高純度を達成するために、粗ポリマーを約1.5リットルのNMPに溶解させ、約4Lのアセトン中で凝固させ、アセトンで連続的に抽出し、そして乾燥して30g(88%収率)の白色がかった粉末を提供した。

この試料は40℃でNMP中の0.05モルのリチウムブロミドで4.9dL/gの固有粘度を有することが判明した。GPC分析は狭い多分散のポリスチレン標準と比較して345,000の重量平均分子量を示した。DSC分析は167℃のガラス転移温度を示した。

実施例18

実施例1及び2のポリパラフェニレンの溶液流延薄膜の製造

実施例1及び2により提供されたポリマーの良好な品質の溶液流延薄膜の製造のために2つの方法が好ましい。全ての膜は粒子を含まず、低湿度環境で、好ましくは濾過されたポリマー溶液からキャストされる。

(a) 第一の方法は、クロロホルム、アニソール、ジメチルアセタミド(DMAC)、N-メチルピロリジノン(NMP)又は他の適切な溶剤中の(約1～15重量%、好ましくは約3～7重量%)溶液からのキャストイングを含む。溶剤は、低沸点であれば蒸発し、又は、高沸点であれば真空もしくは熱対流炉で除去される。フィルム、特に1ミルより薄いフィルムは脆いが、非常に強固である傾向がある。

(b) 自立フィルムの製造のための第二の方法はクロロホルムとNMPの溶剤混合物(一般に、1～10体積%のNMP、好ましくは約1～2体積%のNMPを含む。)からのキャストイングを含む。ポリマー濃度は、通常、約1～15重量%、好ましくは約3～7重量%の範囲である。フィルムのキャストイング後、クロロホルムは素早く蒸発し、高度にNMP膨潤(可塑化)しているが、不粘着性のフィルムが残る。残留したNMPは炉中での加熱により容易に除去され、最終の乾燥フィルムを形成し、それは非常に光学的に透明であり、そして無色である傾向がある。単一の溶剤から製造されたものと同様、完全に乾燥したフィルムは脆いが強固である傾向がある。

次のフィルム試料は、所定の固有粘度(分子量と関係する)を有する。上記の所定の一般手順及び所定の条件により実施例1及び15の硬質棒状ポリパラフェニレンのバッチから製造された。

| 試料 | 実施例 | 固有粘度 のポリマー (dL/g) | フィルムキャスト スティング法 (wt%) | 濃度 | 溶剤 |
|----|-----|----------------------|--------------------------|-----|-----|
| A | 1 | 6.0 | (a) | 4.0 | NMP |

| | | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|------------------------|
| B | 1 | 5.0 | (b) | 4.0 | CHCl ₃ /NMP |
| C | 1 | 4.0 | (b) | 4.0 | CHCl ₃ /NMP |
| D | 2 | 3.5 | (b) | 8.0 | CHCl ₃ /NMP |
| E | 2 | 5.5 | (b) | 6.0 | CHCl ₃ /NMP |
| F | 2 | 5.0 | (a) | 2.6 | CHCl ₃ |

得られたフィルム(A～F)の機械(引張)特性をASTM-D-882標準法で測定した。硬質試験試料を、所望のサイズ(約6"X0.5"X0.001")にフィルムを注意深く切断することにより製造した。方法(b)により製造したフィルムは、それらの可塑化された状態で、より容易に切断された(即ち、試験片の縁に沿ってマイクロクラッキングが生じない)。

| 試料 | 引張強度(psi) | 引張弾性率(psi) | 伸び率(%) |
|----|-----------|---------------------|----------|
| A | 7,000 | 1.0x10 ⁴ | 0.9% |
| B | 31,000 | 2.4x10 ⁴ | 1.6% |
| C | 30,000 | 1.1x10 ⁴ | 1.6～2.1% |
| D | 18,500 | 0.9x10 ⁴ | 1.4～1.9% |
| E | 30,000 | 1.0x10 ⁴ | 3.0% |
| F | 17,400 | 1.4x10 ⁴ | 1.3% |

実施例19

実施例18Eのフィルムを、それが約5重量% NMPになるまで乾燥した。NMP可塑化フィルムをローラーのセットを通して5/1の延伸比を与えるように延伸した。延伸したフィルムを100℃で更に乾燥させてよい。

実施例20

硬質棒状ポリ1,4-(ベンゾイルフェニレン)、実施例1の材料、及び、ポリ1,4-(4-フェノキシベンゾイルフェニレン)、実施例2の材料の圧縮成形

実施例1及び2の手順により提供されたポリマーのクーポンは比較的低い温度(200~400℃)及び圧力(200~5,000psi)で圧縮成形される。実施例1又は2のポリマーの試料は、時々、これらの温度での成形時に暗色化を呈するが、特性には悪影響はないようである。実施例1のポリマー(固有粘度が4.0dL/g)又は実施例2のポリマー(固有粘度が5.0dL/g)のパッチの2"x2"x0.1"のパネルを得るために、金型キャビティは約8.0gの樹脂で充填され、そして所定の温度に予備加熱された油圧機に入れられる。試料を成形温度及び成形圧力に所定時間、保持した後、その成形圧力を保持しながら冷却時間の間に少なくとも100℃より低い温度に試料を冷却する。周囲温度への冷却及び金型からの取り出し時に、所定の条件により次のパネルが得られた。

| 試料 | 実施例の ポリマー | 成形温度 (℃) | 成形圧力 (psi) | 成形時間 (分) | 冷却時間 (時) |
|----|--------------|-------------|---------------|-------------|-------------|
| G | 1 | 250 | 1,800 | 20 | 5 |
| H | 1 | 300 | 2,500 | 20 | 5 |
| I | 1 | 350 | 1,800 | 20 | 5 |
| J | 2 | 350 | 1,250 | 30 | 3 |

得られたパネル(H~J)の機械(曲げ)特性をASTM-D-790標準法により測定した。標準試験試料は所望のサイズ(40mmx6mmx2.5mm)に注意深く切断された。試験結果を下記に示す。

| 試料 | 曲げ強度 (psi) | 曲げ弾性率 (psi) | 曲げ歪み (%) |
|----|---------------|-------------------|-------------|
| G | 20,000 | 1.1×10^4 | 1.9% |
| H | 46,000 | 1.4×10^4 | 4.2% |
| I | 45,000 | 1.3×10^4 | 4.2% |
| J | 32,000 | 1.0×10^4 | 3.8% |

厚さの寸法の射出成形された片に関して次のデータが得られた(MDは機械方向であり、ある程度の配向をもたらす長い方向(40mm)に成形された試料をさし、そして、TDは横方向であり、いかなる配向も最小にされた短い方向(6mm)に成形された試料をさす。)

| 試料 | 固有粘度 (dL/g) | 溶解粘度 (poise) | 曲げ強度 (psi) | 曲げ弾性率 (psi) | 曲げ歪み (%) |
|------|----------------|-----------------|---------------|-------------------|-------------|
| M-MD | 5.5 | 9,600 | 41,000 | 1.9×10^4 | 2.8 |
| M-TD | 5.5 | 9,600 | 33,000 | 1.2×10^4 | 3.4 |
| N-MD | 3.5 | 6,400 | 36,000 | 2.1×10^4 | 2.0 |
| N-TD | 3.5 | 6,400 | 25,000 | 1.3×10^4 | 2.0 |

実施例23

溶融押出し/射出成形によるポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイル-フェニレン)のポリブチレンテレフタレート(PBT)とのブレンドの製造

ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)(40℃で0.05NのLiBr/NMP中[η]=5.5dL/g)及びポリブチレンテレフタレート(例えば、Mitsubishi Kasei CorporationのNOVADUR PBT;テトラクロロエタン/フェノール/1中[η]=1.1dL/g)のブレンドを従来の溶融押出しにより製造し、そして試験試料を280℃での射出成形により得た。純粋なポリブチレンテレフタレートから製造された試料と比較して、ブレンド試料は、通常、より良好な曲げ強度及び弾性率(ASTM-D-790)を示し、そして下記に示した(MDは機械方向であり、ある程度の配向をもたらす長い方向(40mm)に成形された試料をさし、そして、TDは横方向であり、いかなる配向も最小にされた短い方向(6mm)に成形された試料をさす。)

| 試料 | ポリパラフェ ニレン(wt%) | 溶解粘度 (poise) | 曲げ強度 (psi) | 曲げ弾性率 (psi) | 曲げ歪み (%) |
|----|--------------------|-----------------|---------------|----------------|-------------|
|----|--------------------|-----------------|---------------|----------------|-------------|

実施例21

コポリ- [1,4-ベンゾイルフェニレン] - [1,3-フェニレン] の

試料製造及び特性

自立フィルムK、コポリ- [1,4-ベンゾイルフェニレン] - [1,3-フェニレン] 試料(η)=1.75dL/g)をクロロホルム中の5.0%(wt/vol)溶液から従来のキャスト技術により製造した。乾燥後、フィルムの機械(引張)特性をASTM-D-882詳説により測定した。コポリ- [1,4-ベンゾイルフェニレン] - [1,3-フェニレン] の成形されたクーポン(2"x2"x0.1")は、8.0gの樹脂を約300℃及び1,250psiの圧力で30分間圧縮成形すること、そして、その後、圧力を保持しながら周囲温度にゆっくりと(約3時間)冷却することにより製造した。このクーポンの機械(曲げ)特性をASTM-D-790詳説により測定した。標準試験試料は所望のサイズ(40mmx6mmx2.5mm)に注意深くクーポンを切断することにより製造した。次のデータが試料K及びLについて得られた。

| 試料 | 試料タイプ | 測定タイプ | 強度 (psi) | 弾性率 (psi) | 歪み (%) |
|----|-------|-------|-------------|-------------------|-----------|
| K | フィルム | 引張 | 26,000 | 1.1×10^4 | 3.8 |
| L | クーポン | 曲げ | 39,000 | 1.0×10^4 | 7.7 |

実施例22

硬質樹状ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイル-フェニレン)の射

出成形

実施例2の方法により提供されるポリマーの複雑な部品を中位の温度(280℃)で標準法により射出成形した。機械(曲げ)特性をASTM-D-790詳説により測定し、そして、溶解粘度を280℃で、1,000/secの剪断速度で10mm長さ及び1mm直径のキャピラリー形状寸法のメルトレオメーターを用いて測定した。40mm長さx6mm幅x1mm

| | | | | | |
|------|-----|-------|--------|-------------------|------|
| M-MD | 100 | 9,600 | 41,000 | 1.9×10^4 | 2.8 |
| M-TD | 100 | 9,600 | 33,000 | 1.2×10^4 | 3.4 |
| O-MD | 40 | 2,200 | 12,000 | 0.4×10^4 | 3.5 |
| O-TD | 40 | 2,200 | 10,400 | 0.4×10^4 | 3.0 |
| P-MD | 20 | 1,050 | 12,600 | 0.3×10^4 | 7.2 |
| P-TD | 20 | 1,050 | 12,200 | 0.3×10^4 | 8.6 |
| Q-MD | 0 | 1,100 | 10,600 | 0.3×10^4 | 13.3 |
| Q-TD | 0 | 1,100 | 10,200 | 0.2×10^4 | 7.7 |

実施例24

溶融混合によるポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイル-フェニレン)と他の樹脂のブレンドの製造

ポリマーブレンドを小さな(50g)ブラベンダーミキサー

(C.W.Brabender, Inc.: Hackensack, NJ)中で製造した。次の特性を有する特定のバッチのポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)をこれら実験のために用いた。[η]=3.5dL/g(40℃で0.05NのLiBr/NMP); M_w^{GPC} =275,000;Tg(DSC)=143℃;及び溶解粘度(300℃及び1,000/secの剪断速度)=4,100ポアズ。ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)とブレンドされようとする所定のポリマーのためにミキサーを下記の温度に予備加熱し、樹脂をゆっくりと加え、そして、約5分間で均質な溶融調剤を達成させた。その後、ポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)又はポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)とトリフェニルホスフェート(TPP:可塑剤としてポリパラフェニレンの溶解粘度を低下させるために用いる)の混合物を加えた。約5分間の混合後、ブレンドが均質でなければ、温度を約280℃~300℃に5分間増加した。それから、ミキサーを185℃に冷却し、そしてブレンドを取り出して至温まで冷却させた。次のブレンドはこのように製造された。

特表平7-504456 (22)

| 試料 | ベース樹脂 | ポリパラフェニレン(wt%) | トリフェニルホスフェート(wt%) | 初期温度(°C) |
|-------|--------------|----------------|-------------------|----------|
| PS-1 | ポリスチレン | 0 | 10 | 175 |
| PS-2 | ポリスチレン | 5.0 | 10 | 175 |
| PPD-1 | ポリフェニレンオキシド) | 0.0 | 0 | 200 |
| PPG-2 | ポリフェニレンオキシド) | 10.0 | 0 | 200 |
| NY-1 | ナイロン-6 | 0.0 | 0 | 220 |
| NY-2 | ナイロン-6 | 10.1 | 0 | 220 |

ポリスチレン=Hunter Chemical Co.のHC9100; ポリ(フェニレンオキシド)=GE Plastics のNoryl 731; ナイロン-6(ポリ-ε-カプロラクタム)=ARCO Chemical のDYLARK 232

上記のブレンドの圧縮成形パネルを、ASTM-D-638による機械(引張)特性試験のために下記に示した温度で約700psiで2分間成形し、そして室温に冷却することにより製造した。ブレンドのガラス転移温度(T_g)を圧縮成形部品の動的機械熱分析(DMTA)により決定した。DMTA及び機械試験に適切な試料(サイズ約6"x0.5"x0.1")を成形パネルから製造した。次のデータが得られた。

| 試料 | 成形温度(°C) | 引張強度(psi) | 引張弾性率(psi) | ガラス転移温度(T _g /°C) |
|-------|----------|-----------|---------------------|-----------------------------|
| PS-1 | 175 | 2,900 | 5.1x10 ⁸ | 89.5 |
| PS-2 | 175 | 3,400 | 5.3x10 ⁸ | 91.5 |
| PPD-1 | 175 | 7,100 | 2.6x10 ⁸ | 152 |
| PPD-2 | 175 | 7,000 | 3.7x10 ⁸ | 155 |
| NY-1 | 235 | 7,200 | 3.7x10 ⁸ | 226 |

| 試料 | ベース樹脂 | ポリパラフェニレン(wt%) | トリフェニルホスフェート(wt%) | 初期温度(°C) |
|-------|--------------|----------------|-------------------|----------|
| PPD-3 | ポリフェニレンオキシド) | 10.2 | 0 | 200 |
| PP-1 | ポリプロピレン | 0.0 | 0 | 175 |
| PP-2 | ポリプロピレン | 1.3 | 0 | 175 |
| PP-3 | ポリプロピレン | 0.0 | 10 | 175 |
| PP-4 | ポリプロピレン | 5.0 | 10 | 175 |
| PE-1 | ポリエチレン | 0.0 | 0 | 175 |
| PE-2 | ポリエチレン | 1.0 | 0 | 175 |

ポリスチレン=Hunter Chemical Co.のHC9100; ポリ(フェニレンオキシド)=GE Plastics のNoryl 731; ポリプロピレン=Himont のProfax 6523; ポリエチレン(高密度)=Chevron の18640

上記のブレンドの圧縮成形パネルを、ASTM-D-638による機械(引張)特性試験のために下記に示した温度で約700psiで2分間成形し、そして室温に冷却することにより製造した。ブレンドのガラス転移温度(T_g)を圧縮成形部品の動的機械熱分析(DMTA)により決定した。DMTA及び機械試験に適切な試料(サイズ約6"x0.5"x0.1")を成形パネルから製造した。次のデータが得られた。

| 試料 | 成形温度(°C) | 引張強度(psi) | 引張弾性率(psi) | ガラス転移温度(T _g /°C) |
|-------|----------|-----------|---------------------|-----------------------------|
| PS-1 | 175 | 2,900 | 5.1x10 ⁸ | 92 |
| PS-3 | 175 | 3,200 | 5.1x10 ⁸ | 90 |
| PS-4 | 175 | 3,700 | 5.0x10 ⁸ | 91 |
| PPD-1 | 175 | 7,100 | 2.6x10 ⁸ | 152 |
| PPD-3 | 175 | 6,800 | 3.9x10 ⁸ | 155 |
| PP-1 | 175 | 2,300 | 2.7x10 ⁸ | 155 |
| PP-2 | 175 | 2,600 | 2.7x10 ⁸ | 157 |

NY-2 235 4,800 4.7x10⁸ 225

実施例25

熔融混合によるポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)と他の樹脂のブレンドの製造

ポリマーブレンドを小さな(50g)ブラベンダーミキサー

(C.W.Brabender, Inc.: Hackensack, NJ) 中で製造した。次の特性を有する特定のバッチのポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)をこれら実験のために用いた。[η]=3.5dL/g(40°Cで0.05MのLiBr/NMP); M_w⁰ = 300,000; 及び熔融粘度(300°C及び100/secの剪断速度)=27,000ポアズ。ポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)とブレンドされようとする所定のポリマーのためにミキサーを下記の温度に予備加熱し、樹脂をゆっくりと加え、そして、約5分間で均質な熔融稠度を達成させた。その後、ポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)又はポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)とトリフェニルホスフェート(TPP; 可塑剤としてポリパラフェニレンの熔融粘度を低下させるために用いる)の混合物を加えた。約5分間の混合後、ブレンドが均質でなければ、温度を約280°C〜300°Cに5分間増加した。それから、ミキサーを165°Cに冷却し、そしてブレンドを取り出して室温まで冷却させた。次のブレンドはこうに製造された。

| 試料 | ベース樹脂 | ポリパラフェニレン(wt%) | トリフェニルホスフェート(wt%) | 初期温度(°C) |
|-------|--------------|----------------|-------------------|----------|
| PS-1 | ポリスチレン | 0.0 | 10 | 175 |
| PS-3 | ポリスチレン | 2.5 | 10 | 175 |
| PS-4 | ポリスチレン | 5.0 | 10 | 175 |
| PPD-1 | ポリフェニレンオキシド) | 0.0 | 0 | 200 |

| 試料 | ベース樹脂 | ポリパラフェニレン(wt%) | トリフェニルホスフェート(wt%) | 初期温度(°C) |
|------|-------|----------------|---------------------|----------|
| PP-3 | 175 | 3,500 | 1.9x10 ⁸ | 155 |
| PP-4 | 175 | 3,400 | 1.9x10 ⁸ | 158 |
| PE-1 | 175 | 2,300 | 0.3x10 ⁸ | N/A |
| PE-2 | 175 | 2,200 | 0.6x10 ⁸ | N/A |

実施例26

溶剤混合によるポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)のポリスチレンとのブレンドの製造

ポリマーブレンドを各々のポリマーのクロロホルム中、又は90%(vol/vol)のクロロホルム及び10%(vol/vol)のNMPを含む溶剤混合物中の溶剤を、下記に示した組成物を達成するように適切な比率で混合することにより製造した。次の特性を有する特定のバッチのポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)をこれら実験のために用いた。 $[\eta]=3.5\text{dL/g}$ (40°Cで0.05NのLiBr/NMP); $M_w^{GPC}=300,000$; 及び熔融粘度(300°C及び100/secの剪断速度)=27,000ポアズ。ポリスチレンはHunter Chemical Co.(HCC9100)から得た。ブレンドした樹脂はメタノール(ポリマー共通溶剤の体積と比較して3体積)中に共通溶剤(co-solution)を注ぐことにより急速に沈殿した。沈殿物を濾過し、更なるメタノールで洗浄し、真空下で24時間、70°Cで乾燥した。これらのブレンドの圧縮成形パネルをASTM-D-638による機械(引張)特性試験のために175°Cで約700psiで2分間成形し、そして室温に冷却することにより製造した。ブレンドのガラス転移温度(T_g)を圧縮成形部品の動的機械熱分析(DMTA)により決定した。DMTA及び機械試験に適切な試料(サイズ約6"x0.5"x0.1")を成形パネルから、バンドソー及び/又はルーターを用いて製造した。次のデータが得られた。

| 試料 | 溶剤 | ポリパラ フェニレン (wt%) | 引張 強度 (psi) | 引張 弾性率 (psi) | ガラス転移 温度 (T_g /°C) |
|------|--------|------------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| PS-5 | クロロホルム | 0.0 | 2,100 | 4.9×10^5 | 109 |
| PS-6 | クロロホルム | 1.0 | 2,200 | 4.5×10^5 | N/A |
| PS-7 | クロロホルム | 5.0 | 2,400 | 4.8×10^5 | N/A |

られた溶剤は殆ど無色であった。1.5及び3.9wt%の溶剤の両方は室温で非常に粘性であるが、溶剤の粘度は加熱とともに急に低下した。Epomik R140(Mitsui)中の実施例1のポリマーの約1gの溶剤に、6〜12滴のエチレンジアミン(EDA)を加えた。得られた溶剤を均質溶剤が得られるまでスパチュラで混合した。混合物を室温に放置し、硬化させた。硬化はEDAの量により数時間から2日間かかった。全ての場合に、硬質の透明な塊が得られた。EDAとのポリマーの混合物を約70°Cに加熱したら、非常に発熱の反応が起こった。この場合、得られた硬化したポリマーは若干曇っていた。少量のNMPが可塑剤として用いられたときに硬化はうまくいった。

実施例29

50mg(0.39ミリモル)の無水ニッケルクロリド、175mg(1.17ミリモル)のヨウ化ナトリウム、750mg(2.86ミリモル)のトリフェニルホスフィン、1.0g(15.30ミリモル)の活性亜鉛粉末、500mg(2.17ミリモル)のターフェニル(クロマトグラフ分析の内部標準として用いる)、及び7mlのNMPの混合物を不活性雰囲気下でフラスコに加え、混合物が活性触媒溶液の指標である深赤色になるまで10〜15分間50°Cで加熱する。その後、約19.3ミリモル(無水ニッケルクロリドに対して50モル当量)の所望のモノハロアレーンモデル化合物をフラスコに加えた。その後、反応の進行は標準定量ガスクロマトグラフ(GC)又は高圧液体クロマトグラフ(HPLC)技術によりモノハロアレーンモデル化合物の消失をモニターすることにより追跡された。モデル化合物の反応性を定量化するために2つの単純なアプローチが用いられた。(1)2時間後のモデル化合物の反応の程度(変換率)及び(2)少なくとも90%変換率を達成するために必要な時間。最初の技術は、より少ない測定が必要であるが、いかなる初期時間があるかどうかにより強く依存する。次のデータは所定のモノハロモデル

| | | | | | |
|------|------------|------|-------|-------------------|-----|
| PS-8 | クロロホルム | 20.0 | 2,600 | 5.5×10^5 | 115 |
| PS-9 | クロロホルム/NMP | 10.2 | 2,300 | 5.8×10^5 | 110 |

実施例27

溶剤混合によるポリ-1,4-(4'-フェノキシベンゾイルフェニレン)のポリカーボネートとのブレンドの製造

ポリマーブレンドを各々のポリマーのクロロホルム中の溶剤を、下記に示した組成物を達成するように適切な比率で混合することにより製造した。次の特性を有する特定のバッチのポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)をこれら実験のために用いた。 $[\eta]=5.2\text{dL/g}$ (40°Cで0.05NのLiBr/NMP)及び $M_w^{GPC}=450,000$ 。ポリカーボネートはMitsubishi Kasei Corporationから得た(NORVAREX ポリカーボネート)。ブレンドした溶剤はガラスプレート上にキャストされ、そして急速に乾燥して透明な自立薄膜試料を提供した。機械(引張)特性をASTM-D-882詳説により測定した。

| 試料 | ポリパラフェニレン (wt%) | 引張強度 (psi) | 引張弾性率 (psi) | 伸び率 (%) |
|------|--------------------|---------------|--------------------|------------|
| PC-1 | 0 | 7,200 | 3.2×10^5 | 8.6 |
| PC-2 | 10 | 7,800 | 3.9×10^5 | 3.4 |
| PC-3 | 20 | 7,100 | 5.7×10^5 | 1.6 |
| PC-4 | 40 | 17,400 | 7.0×10^5 | 2.0 |
| PC-5 | 80 | 18,100 | 11.3×10^5 | 1.9 |
| PC-6 | 100 | 21,000 | 15.6×10^5 | 1.8 |

実施例28

Epomik R140(Mitsui)中、実施例1により提供された1.5〜3wt%のポリ-1,4-(ベンゾイルフェニレン)を含む溶剤は、ポリマー及びエポキシ樹脂を100〜140°Cで攪拌することにより製造された。得

ル化合物で上記の技術により得られた。

| モノハロモデル化合物 | 2時間での変換率 | 90%変換率までの時間 |
|--------------|----------|-------------|
| クロロベンゼン | >95% | 30〜40分 |
| 2-クロロアニソール | <5% | ≤23時間 |
| 3-クロロアニソール | >90% | ≤1.5〜2.0時間 |
| 3-クロロベンゾ | ≤5% | N/A |
| トリフルオリド | | |
| 3-クロロベンゾ | >95% | ≤1時間 |
| トリフルオリド | | |
| 2-クロロベンゾイル | 5〜10% | >40時間 |
| モルホリン | | |
| 3-クロロベンゾイル | ≥90% | 1.5〜2.0時間 |
| モルホリン | | |
| 4-クロロベンゾイル | 50〜60% | N/A |
| モルホリン | | |
| 2-クロロアセトフェノン | >95% | 30分 |
| 3-クロロアセトフェノン | >95% | 30分 |
| 2-クロロベンゾフェノン | ≥90% | 2時間 |
| 3-クロロベンゾフェノン | 60〜80% | 2.5〜3.0時間 |
| 2-クロロフェニル | 10〜15% | >24時間 |
| アセテート | | |
| エチル-2-クロロ | <10% | >24時間 |
| ベンゾエート | | |

実施例30

ポリ-1,4-(2'-メチルベンゾイルフェニレン)
2,5-ジクロロ-2'-メチルベンゾフェノン

o-トルオイルクロリド(22g, 0.17モル)及び1,4-ジクロロベンゼン(120g, 0.82モル)の混合物をフラスコ中で100℃に加熱した。塩化アルミニウム(60g, 0.45モル)を1回で加えた。この混合物を170℃で30分間加熱し、この温度で3時間攪拌した。得られた褐色がかった溶液を約80℃に冷却し、氷上に注いだ。エーテル(50ml)を加えた。有機層を分離して、エーテルの除去後に真空中で蒸留した。蒸留の残留物をヘキサンから2回、再結晶化し、16gの白色結晶(36%)を提供した。

ポリ-1,4-(2'-メチルベンゾイルフェニレン)

無水ニッケル(II)クロリド(60mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性亜鉛ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(8ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を磁気攪拌機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2,5-ジクロロ-2'-メチルベンゾフェノン(10ミリモル)の溶液を加えた。粘性溶液が得られるまで、約40分間、攪拌を続けた。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタノールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタノール中1モルの塩酸50mlとともに攪拌した。白色がかった固体を濾過し、アセトンとともに一晩攪拌した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は70,000であった。

実施例31

ポリ-1,4-(2',5'-ジメチルベンゾイルフェニレン)

2,5-ジクロロ-2',5'-ジメチルベンゾフェノン

p-フェニレン(120ml, 0.98モル)にアルミニウムクロリド(32g,

0.24モル)を室温で加えた。この混合物に2,5-ジクロロベンゾイルクロリド(30g, 0.14モル)をゆっくりと加えた。反応は発熱であり、塩化水素が余がった溶液から発生した。添加の後、混合物を10分間攪拌し、それから水のゆっくりとした添加により加水分解させた。水性層をエーテルで抽出した。有機層をエーテル抽出物と混合し、水、飽和重炭酸ナトリウム、ブラインで、それぞれ洗浄し、それから硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤の除去後、残留物をメタノールから2回、それからヘキサンから再結晶化し、36.8g(92%収率)の結晶(m.p.58〜61℃)を提供した。

ポリ-1,4-(2',5'-ジメチルベンゾイルフェニレン)

無水ニッケル(II)クロリド(60mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性亜鉛ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(8ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を磁気攪拌機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2,5-ジクロロ-2'-メチルベンゾフェノン(10ミリモル)の溶液を加えた。粘性溶液が得られるまで、約40分間、攪拌を続けた。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタノールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタノール中1モルの塩酸50mlとともに攪拌した。白色がかった固体を濾過し、アセトンとともに一晩攪拌した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は50,000であった。

実施例32

ポリ-1,4-(2-(2-ピロリジノン-1-イル)エトキシカルボキシフェニレン)

実施例33

ポリ-1,4-(4'-(2-フェノキシエトキシ)ベンゾイルフェニレン)
2,5-ジクロロ-4'-(2-フェノキシエトキシ)ベンゾフェノン

クロロベンゼン(400ml)中、1,2-ジフェノキシエタン(25g, 0.11ミリモル)、アルミニウムクロリド(14g, 0.11モル)の懸濁液に2,5-ジクロロベンゾイルクロリド(9.8g, 0.05モル)を0℃で加えた。添加の後、この混合物を更に20分間攪拌し、通常のようにワークアップさせた。溶剤除去後、残留物をシリカゲル上でのクロマトグラフ及びシクロヘキサンからの再結晶化により精製し、9gの純粋ケトン(50%)を提供した。

ポリ-1,4-(4'-(2-フェノキシエトキシ)ベンゾイルフェニレン)

無水ニッケル(II)クロリド(60mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性亜鉛ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(8ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を磁気攪拌機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2,5-ジクロロ-4'-(2-フェノキシエトキシ)ベンゾフェノン(10ミリモル)の溶液を加えた。粘性溶液が得られるまで約3時間攪拌を続けた。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタノールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタノール中1モルの塩酸50mlとともに攪拌した。白色がかった固体を濾過し、アセトンとともに一晩攪拌した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は218,000であった。

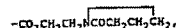
硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーの製造法の例示の態

2-(2-ピロリジノン-1-イル)エチル 2,5-ジクロロベンゾエート
ベンゼン(100ml)中、2,5-ジクロロ安息香酸(20g, 0.11モル)、1-(2-ヒドロキシエチル-2-ピロリジノン)(27g, 0.22モル)の混合物を1mlの濃硫酸の存在下で24時間還流した。約2.2mlの水を回収した。この混合物を冷却し、重炭酸ナトリウム水溶液及び水で、それぞれ洗浄し、そして蒸発させた。残留物をヘキサン及びエチルアセテートで再結晶化により精製し、白色結晶(10g, 32%)を提供した。

ポリ-1,4-(2-(2-ピロリジノン-1-イル)エトキシカルボキシフェニレン)

無水ニッケル(II)クロリド(60mg, 0.47ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(175mg, 1.17ミリモル)、トリフェニルホスフィン(0.75g, 2.86ミリモル)、活性亜鉛ダスト(2.3g, 35.9ミリモル)をグローブボックス中で重量計量し、NMP(8ml)を含む100mlの丸底フラスコに加えた。この混合物を磁気攪拌機で30分間50℃で加熱し、深赤色になった。NMP(7ml)中の2-(2-ピロリジノン-1-イル)エチル 2,5-ジクロロベンゾエート(10ミリモル)の溶液を加えた。約1週間攪拌を続け、粘性溶液を得た。混合物を65℃で更に2〜3日間保持した。エタノールをこの反応混合物に加えた。固形分をブレンダー中に移し、小さい片に粉砕し、そしてエタノール中1モルの塩酸50mlとともに攪拌した。白色がかった固体を濾過し、アセトンとともに一晩攪拌した。濾過及び真空乾燥により白色又は黄色がかった粉末を得た。ポリマーは得た。

でR₁=



及びR₂〜R₄=Hを有する。GPCによるポリスチレン標準と比較した重量平均分子量は72,000であった。

様の上記の説明、及び、本方法により製造された硬質棒状及びセグメント化硬質棒状ポリマーは例示の目的である。当業者に明らかな変更のために、本発明は上記の特定の態様に制限されることを意図しない。本発明の範囲は次の請求項により規定される。

Fig. 1

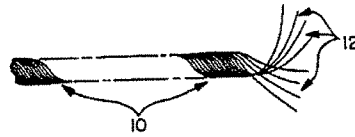


Fig. 2

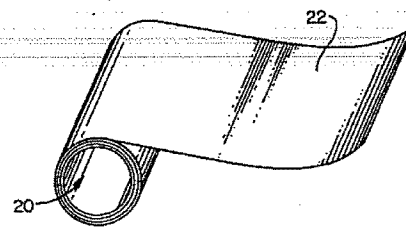


Fig. 3

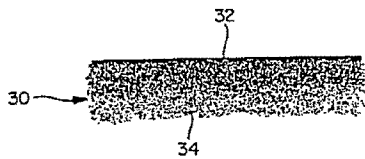


Fig. 5

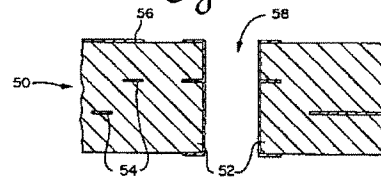


Fig. 4

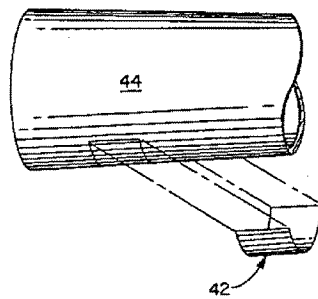
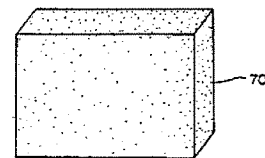
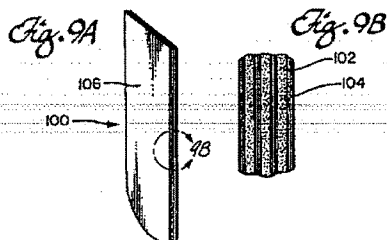
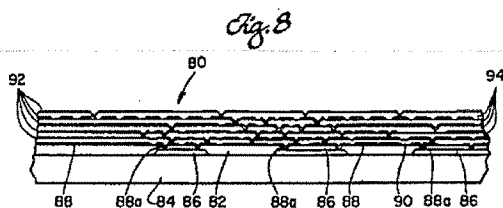


Fig. 6



Fig. 7



[illegible]

| C (Continued): DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | Inventor(s) application No. PCT/JP93/023 |
|--|--|---|
| Category | Content of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage | Excerpt to which No. |
| Y | Journal of Organic Chemistry, Vol. 51, 1986, (COLON ET AL.) "Coupling of Aryl Chlorides by Nickel and Reducing Metals", pages 2627-2637. | 1-20, 37 |
| Y | Polymer, JUNE 1989, Vol. 30, (RAHAHN ET AL.), "Soluble poly(para-phenylene)s. I. Extension of the Yamamoto Synthesis to Dibromobenzene Substituted with Flexible Side Chain", pages 1054-1059. | 1-20, 37 |
| A | Macromolecules, Vol 11, MARCH/APRIL 1978, (ERAHAM ET AL.), "Polyphenylenes via Bis(2-pyromes) and Dichrynybenzenes. The Effect of m- and p-Phenylene Units in the Chain", page 2091. | 1-20, 37 |

| | |
|--|--|
| <p>INTERNATIONAL APPLICANTS</p> | <p>International applicants No. PCT/IR93/45722</p> |
|--|--|

4

Part I Observations where certain claims were found unsearchable (Conclusions of Item 1 of first sheet)

The international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2b) for the following reasons:

1. ☐ **Claims New:**
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ **Claims New:**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ **Claims New:**
because they are dependent claims and can not be drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 4.4(c).

Part II Observations where unity of invention is lacking (Conclusions of Item 2 of first sheet)

The International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See EXAM Sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all search claims of any additional fee.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims No.:

4. ☒ No required additional search fee was timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims, it is covered by claim No.:

1-10, 27

Reminders for Payment ☐ The additional search fee was accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fee.

Form PCT/IR93/110 (continuation of first sheet) (Date 1993)

BOX B OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

Group I (Claims 1-20, 27, drawn to a rigid rod polymer, a process of making the product and a first process of using the product (extrusion), classified in Class 325, subclass 132, and Class 364.

Group IIClaims 47, drawn to first products prepared by the process of using the product of Group I (extrusion-molding sheet), classified in Class 332, subclass 132 (first minor subcategory) and Class 364.

Group IIClaims 21, 32 and 33, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (films, membranes), classified in Class 364, subclass 212 or 214 or 215.

Group IIClaims 23-31 and 50, drawn to a process of using the product (sheet, non-woven fabric for use spinning) and corresponding products (fibers), classified in Class 364, subclass 132 or 202.

Group IIClaims 29 and 44-50, drawn to a process of using the product (extrusion molding) by drawing or extruding or heating and stretching) and corresponding products (films, sheets), classified in Class 364, subclass 238.6 or 290.2 or 299 or 319.

Group IIClaims 30-32 and 53-57, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion extrusion or extrusion layers), classified in Class 427, subclass 421 or 422.

Group IIClaims 33-34 and 51, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles), classified in Class 364, subclass 239 or 241 or 319.

Group IIClaims 35 and 52-54, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles, fiber containing components), classified in Class 364, subclass 173.

Group IIClaims 36 and 55, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles), classified in Class 364, subclass 239.1 or 239.2.

Group IIClaims 38, 52, and 54, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles, fiber containing components), classified in Class 364, subclass 141 or 231 Group IIClaims 39 and 53, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles), classified in Class 364, subclass 291 or 299.

Group IIClaims 40-41, 52 and 54, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles, fiber containing components), classified in Class 364, subclass 171 or 172.

Group IIClaims 42-43, 51 and 53, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (films, sheets, molded articles), classified in Class 364, subclass 235.1.

Group IIClaims 59-72, drawn to compositions or blends and processes for blending polymer of claim 1 as an additive with or to polymer compositions, further comprising a compatibilizer or with a second polymer, classified in Class 325, subclass 132 and other subcategories.

Group IIClaims 70-80, 91 and 100, drawn to a segmented rigid rod polymer, a process of making the product and a first process of using the product (extrusion), classified in Class 325, subclass 132 and Class 364.

Group IIClaims 90-91, 92, 104 and 105, drawn to first products prepared by the process of using the product of Group IIClaims 70-80, 91 and 100 (first products (extrusion extrusion, extrusion layers, membranes prepared by uniaxial or biaxial processes), classified in Class 325, subclass 134 and other subcategories).

Group IIClaims 93, 95 and 99, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles and fiber containing components), classified in Class 364.

Group IIClaims 94 and 101, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding products (extrusion molding articles), classified in Class 364.

Group IIClaims 97, 94 and 102, drawn to a process of using the product (extrusion molding) and corresponding

Form PCT/ISA/210 (issue immediately 1992)

products (films, molded articles), classified in Class 364.

Group IIClaims 90, 92, 94 and 103, drawn to a process of using the product (extrusion molding) by heating and corresponding products (films, sheets, molded articles), classified in Class 364.

Group IIClaims 106-109, drawn to blending processes and compositions comprising admixing a polymer of claim 74, classified in Class 325, subclass 132.

Lack of unity of invention is found among the groups since the inventions do not have in common a "special technical feature" of the polymer of group I which subsumes the claimed processes of the other groups. In particular, the processes of using the product is claimed as claims or subclaims in each other and do not depend on the type of polymer which is processed according to the methods of each group. Invention of one process of making and one process of using the claimed polymer product is allowable in maintenance with claims in the product. However, processes of making and of using the claimed polymer and claims to products prepared from processes of using the invention polymer are properly said to be separate groups under PCT rules.

With regard to the separate groups XIV and XVI, drawn to blend compositions and processes of preparing blends, a finding of a lack of unity of invention exists between all of the groups since the "special technical feature" of the rigid rod polymer, namely the compositions of stabilizing side groups on the polyarylene backbone, is found to be anticipated by the prior art (see related processes and systems of polyarylene polymers are well-known). Accordingly, a finding of lack of unity is proper due to the prior art disclosure of the same "special technical feature" of the claimed invention.

Form PCT/ISA/210 (issue immediately 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 トリマー, マーク スティーブン
アメリカ合衆国, カリフォルニア 91016,
モンロビア, ノース リンカーン プレイ
ス 144